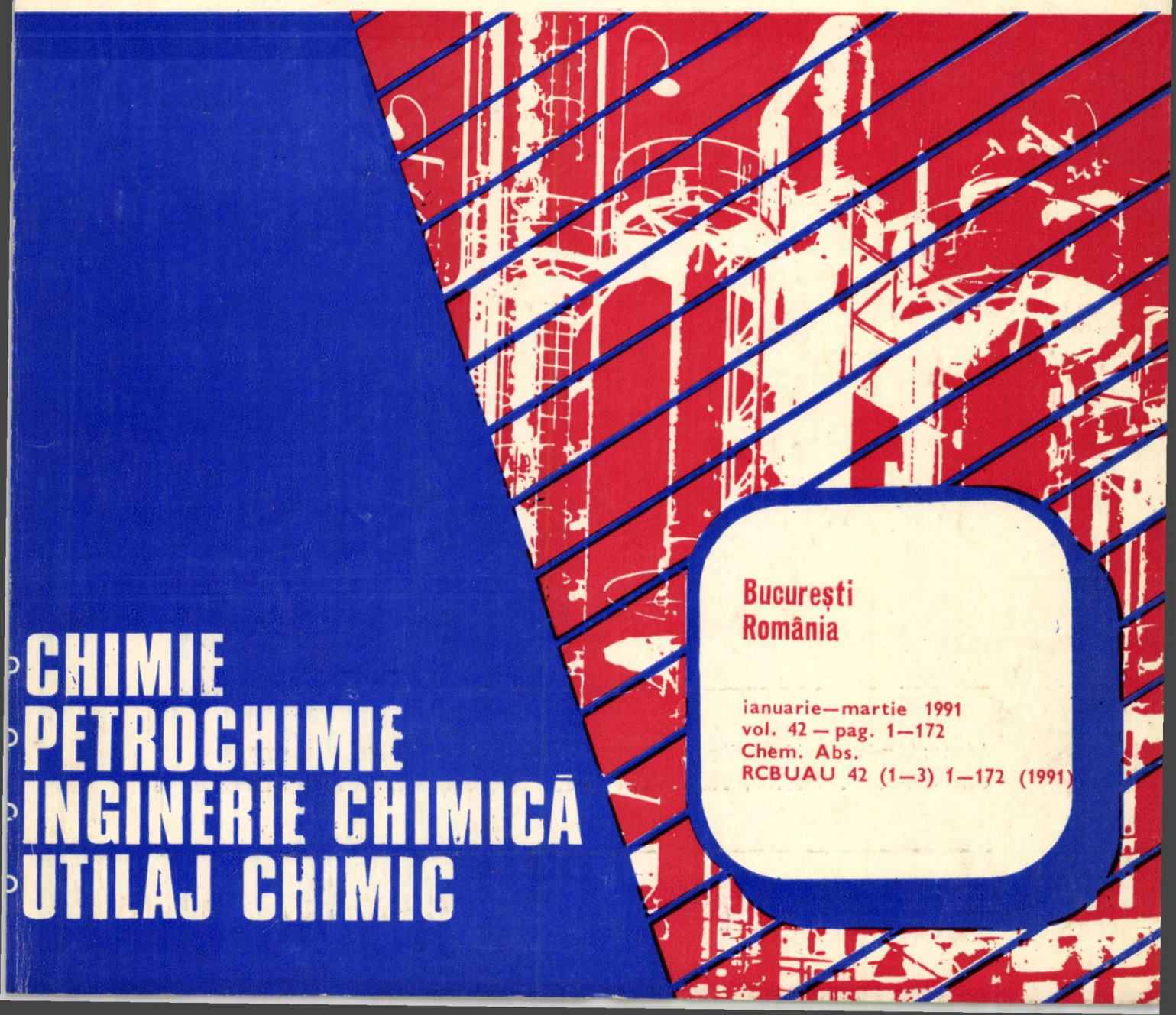
1-3 ·91
E 1446

REVISTA DE CHIMIE



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

București
România

ianuarie—martie 1991
vol. 42 — pag. 1—172
Chem. Abs.
RCBUAU 42 (1—3) 1—172 (1991)

O MARCĂ DE PRESTIGIU

BUCUREȘTI
Sintofarm

• Societate comercială cu o experiență de peste 60 de ani în domeniul sintezelor fine produce:

— substanțe farmaceutice uz uman;

— substanțe farmaceutice uz veterinar;

— coloranți;

— poliuretani;

— rășini epoxidice;

— substanțe uz galvanotehnic;

— adezivi pentru cauciuc.

• Pentru informații suplimentare și rezolvarea unor probleme specifice legate de uilizarea produselor, colectivul de specialiști al întreprinderii vă stă cu plăcere la dispoziție. De asemenea, în cadrul laboratorului de aplicare industrială a coloranților funcționează un colectiv „Service" care acordă asistență tehnică beneficiarilor la aplicarea coloranților organici și agenților optici de albire.

Adresa: Strada Ziduri între vii nr. 22; telefon 35.05.40; Telex — 011580; Cod 72293, Sector 2; Cont virament 301420101, Banca Comercială, Filiala Sector 2, Cod SIRUES 0782036.

REVISTA DE CHIMIE

București • România

IAN-MART. 1991
vol. 42, pag. 1—172
Chem. Abs.:
RCBUAU 42 (1—3) 1—172 (1991)

1-3

I. ANGHELACHE și G. D. POPA

Emisiile autovehiculelor — principala sursă de poluare a aerului în mediu urban 5

B. OLTEANU

Probleme actuale în prelucrarea țițeiului. VI. Scheme complexe de prelucrare a păcurii (3) 13

G. NEDELCU și I. V. NICOLESCU

Oxidehidrogenarea *n*-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu. II. Influența condițiilor de reacție asupra activității catalizatorului $MgO.2\ Fe_2O_3$ 21

I. K. BASILY, Y. BARAKAT, H. NASR și N. N. IBRAHEAM

Piroliza în două trepte catalizată de metale. I. Rolul Pt în îmbogățirea gazelor cu etilenă — propilenă 27

I. PREJMEREANU și V. SĂNDULESCU

Denumirea albitorilor optici 34

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA, Ș. RĂDULESCU, L. VLĂDESCU, A. CIUCU și S. IONESCU

Catalaza din deșeurile de micelii rezultate din procesul de fabricare a penicilinei G 38

T. CONSTANTINESCU, G. RUSĂNESCU, Ș. RĂDULESCU, F. MARINESCU, L. MUTIHAC, S. BUDRUGEAC E. PURICEL și C. STĂNCIOIU

Procedeu pentru prelucrarea gudronului de lemn. I. Obținerea compușilor MALTOL și CICLOTEN 44

R. VLĂDEA, V. DALEA și S. MÂȘU

Membrane lichide 53

A. ȘTEFAN

Caracterizarea distribuției de mase moleculare (DMM) la polimerizarea ionică 58

L. STOICA și L. MAGYAR

Aspecte ale cineticii flotației ionice și iono-moleculare. II. Flotația Cu(II) cu colectori aminici 63

E. PINCOVSCHI și E. I. SĂLCIANU

Echilibrul chimic în procesele de reducere a dioxidului de sulf. IV. Sistemul de reacție dioxid de sulf — hidrogen sulfurat 67

I. VODNÀR

Metodă de recuperare a bioxidului de sulf din gazele industriale utilizînd un aparat cu tuburi de peliculizare 71

V. RADCENCO

Tratarea principiului conservării energiei în sisteme fizice conservative pe baza politropei generalizate 74

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN și I. SIMINICEANU

Modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu straturi pentru sinteza amoniacului. I. Modelul reactorului cu deplasare totală 83

A. F. DĂNEȚ și T. CUCIUREANU

Separarea și determinarea mercurului din hidroxid de sodiu, saramură și ape reziduale din industria clorosodică 87

A. LĂZĂRESCU și I. COSTOV

Caracterizarea prin cromatografie în fază gazoasă a apelor uzate provenite de la fabricarea fenolului 92

E. M. PICĂ și L. KÉKÉDY

Studiu cronopotențiometric al reducerii oxigenului pe electrod de aur 97

D. AXENTE, A. BÂLDEA și M. ABRUDEAN

Obținerea etalonului de clor în azot la o concentrație de 50—60 p.p.m. și a etalonului de hidrogen sulfurat la o concentrație de 200— 300 p.p.m. 102

I. ROMAN și V. MATEI

Utilizarea măsurătorilor de potențial de electrod la definirea parametrilor tehnologici de oxidare chimică a aliajelor de magneziu 106

V. DIACONESCU, M. RĂDULESCU, I. PÎRVAN și T. ȘTEFAN

Coroziunea aliajului Zy-4 în prezența ionului de fluor 111

R. I. IATAN și C. FILIMON

Calculul asamblărilor cu flanșe și cleme. I 117

A. PAVEL și C. STRĂTULĂ

Avarierea unui rezervor tehnologic de mare capacitate (10 000 m³) în circumstanțe de exploatare industrială. II 122

SCURTE COMUNICĂRI

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU și M. GĂBURICI

Site moleculare Na*X*, faze staționare în cromatografia pe strat subțire. II. Separarea unor amestecuri industriale de coloranți tip Cottestren 128

Index alfabetic pe autori și subiecte pe anul 1990 166

Biotehnologie 130 • Brevete 73, 91, 101, 105 • Cojunctură economică 137 • Cronică 116 • Documentare 150 • Informații tehnico-științifice 143 • Marketing-management 135 • Recenzii 26, 82

CONTENTS

I. ANGHELACHE, G. D. POPA

Emissions of Motor Vehicles — Main Source of Air Pollution in Cities 5

B. OLTEANU

Up-to-Date Problems in Crude Processing. VI. Complex Diagrams of Naphtha Processing (3) 13

G. NEDELCU | I. V. NICOLESCU

Oxidehydrogenation of *n*-Butene to Butadiene on Magnesium Ferrite Catalysts. II. Influence of Reaction Conditions on $MgO.2Fe_2O_3$ Catalyst Activity 21

I. K. BASILY, Y. BARAKAT, H. NASR, N. N. IBRAHEAM

Pyrolysis in Two Stages on Metal Catalyst. I. Role of Pt in Gas Enriching with Ehylene — Propylene 27

I. PREJMEREANU, V. SĂNDULESCU

Name of Optical Bleaching Agents 34

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA, S. RĂDULESCU, L. VLĂDESCU, A. CIUCU, S. IONESCU

Catalase of Micelle Wastes from Penicillin G Manufacturing Process 38

T. CONSTANTINESCU, G. RUSANESCU S. RĂDULESCU; F. MARINESCU, L. MUTIHAC S. BUDRUGEAC E. PURICEL, C. STĂNCIOIU

Method of Wood Tar Processing. I. Obtaining of MALTOL and CICLOTEN compounds 44

R. VLĂDEA, V. DALEA, S. MÂŞU

Liquid Membranes 53

A. ŞTEFAN

Characterization of Molecular Mass Distribution (DMM) in Ion Polymerization 58

L. STOICA, L. MAGYAR

Aspects of Ion Flotation and Ion — Molecular Kinetics. II. Cu(II) Flotation with amine based collectors 63

E. PINCOVSCHI, E. I. SĂLCIANU

Chemical Equilibrium in Sulphur Dioxide Reduction Processes. IV. Sulphur Dioxide-Hydrogen Sulphide Reaction System 67

I. VODNAR

Sulphur Dioxide Recovery from Industrial Gas with Devices Provided with Film Forming Tubes 71

V. RADCENCO

Treatment of Energy Conservation Principle in Conservative Physical Systems Based on Generalized Polytropy 74

D. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. SIMINICEANU

Mathematical Modelling of Catalytic Reactors with Beds for Ammonia Synthesis. I. Model of Total Displacement Reactor 83

A. F. DĂNEŢ, T. CIUCUREANU

Separation and Determination of Mercury in Sodium Hydroxide, Brine and Waste Waters from Chlorosodic Industry 87

СОДЕРЖАНИЕ

И. АНГЕЛАКЕ, Г. Д. ПОПА

Эмиссии легковых автомобилей — основной источник загрязнения окружающей среды в городской среде. 5

В. ОЛТЯНУ

Современные вопросы нефтепереработки. VI Комплексные схемы переработки мазута (3) 13

Г. НЕДЕЛКУ, И. В. НИКОЛЕСКУ

Оксидегидрогенизация н-бутенов в бутадиен на катализаторах из железистокислого магия. II. Влияние реакционных усыловий на активность катализатора 21

И. К. ВАСИЛИ, И. БАРАКАТ, Х. НАСР, Н. Н. ИБРАХЯМ

Двухступенчатый пиролиз, катализируемый металлами. I. Роль в обогащении газов этиленом-пропиленом 27

И. ПРЕЖМЕРЯНУ, В. СЭНДУЛЕСКУ

Названия оптически отбеливающих веществ 34

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, Е. БАРОН, К. ФЭРЭЯНУ, Е. ПОПА, С. РЭДУЛЕСКУ, Л. ВЛЭДЕСКУ, А ЧЮКУ и С. ИОНЕСКУ

Каталаза из отходов мицелий, результирующих из процесса производства пенициллина Г. 38

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, Г. РУСЭНЕСКУ, С. РЭДУЛЕСКУ, Ф. МАРИНЕСКУ, Л. МУТИХАК, С. БУДРУДЖАК, Э. ПУРИЧЕЛ, К. СТЭНЧОЮ

Способ переработки древесного гудрона. I. Получение веществ 44

Р. ВЛЭДЯ, В. ДАЛЯ, С. МЫШУ

Жидкие мембраны 53

А. ШТЕФАН

Характеристики распределения молекулярных масс (РММ) при ионной полимеризации 58

Л. СТОИКА и Л. МАГИАР

Аспекты кинетики ионной и ионно-молекулярной флотации. II. Флотация меди (II). 63

Э. ПИНКОВСКИЙ, Э. И. СЭЛЧЕАНУ

Химическое равновесие в процессах восстановления диоксида серы. IV. Реакционная система диоксид серы — сероводород 67

И. ВОДНАР

Способ рекуперации диоксида серы из промышленных газов с использованием аппарата с плёнкообразующими трубками 71

В. РАДЧЕНКО

Принцип сохранения энергии в консервативных физических системах на основе обобщенной политропии 74

И. ГРИГОРИУ, И. БАЛАСАНЯН, И. СИМИНИЧЕАНУ

Математическое моделирование каталитических реакторов со слоями для синтеза аммиака. I. Модель реактора с полным перемещением 83

А. Ф. ДЭНЕЦ, Т. ЧУКЮРЕАНУ

Выделение и определение ртути из гидроокиси натрия, рассола и сточных вод от производства хлоросодовых продуктов. 87

A. LĂZĂRESCU, I. COSTOV

Gas Chromatographic Characterization of Waste Waters from Phenol Manufacturing 92

E. M. PICĂ, L. KÉKEDY

Chronopotentiometric Study of Oxygen Reduction on Gold Electrode 97

D. AXENTE, A. BÂLDEA, M. ABRUDEAN

Obtaining of Chlorine Standard in Nitrogen at a Concentration of 50—60 p.p.m. and of Hydrogen Sulphide at a Concentration of 200—300 p.p.m. 102

I. ROMAN, V. MATEI

Application of Electrode Potential Measurements to Defining Technological Parameters of Chemical Oxidation of Magnesium Alloys 106

V. DIACONESCU, M. RĂDULESCU, I. PÎRVAN, T. ŞTEFAN

Corrosion of Zy-4 Alloy in Presence of Fluorine Ion 111

R. I. IATAN, C. FILIMON

Calculation of Flange and Clamp Assemblies 117

A. PAVEL, C. STRĂTULĂ

Failure of High Capacity Technological Tank (10 000 m³) under Industrial Operation Circumstances (II) 122

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU, M. GĂBURICI

NaX Molecular Sieves, Stationary in Phases Thin Layer Chromatography. II. Separation of Industrial Mixtures of Cottestren Dyes 128

The persons interested in getting in touch with the authors are invited o address to:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România.

INHALT

I. ANGHELACHE, G. D. POPA

Die Emission der Kraftwagen-die Hauptquelle der Umweltverschmutzung in Städten 5

B. OLTEANU

Gegenwartige Probleme bei der Verarbeitung des Erdöls. VI. Komplexe Schemata zur Verarbeitung von Heizöl (3) 13

G. NEDELCU, I. V. NICOLESCU

Oxydehydrierung der *n*-Butene zu Butadien auf Magnesiumferrtkathalysatoren II. Einfluss der Rektionsbedingungen auf die Aktivität des Mg O.2Fe°O° Kathalysators 21

I. K. BASILY, Y. BARAKAT, H. NASR, N. N. IBRAHEAM

Zweiphasige metallkathalysierte Pyrolyse. 1. Die Rolle des Schmelzpunktes zur Anreicherung der Gase mit Äthylen-Propylen 27

I. PREJMEREANU, V. SĂNDULESCU

Benennung der optischen Bleichmittel 34

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA, S. RĂDULESCU, L. VLĂDESCU, A. CINCU, S. IONESCU

Kathalase aus Mizellenreste aus dem Prozess der Herstellung von Penicillin 38

А. ЛЭЗЗРЕСКУ, И. КОСТОВ

Характеризация путем газообразной хроматографии отработанных вод от производства фенола. 92

Э. М. ПИКЭ, Л. КЕРЕДИ

Хронопотенциометрическое изучение восстановления кислорода на золотом электроде 97

Д. АКСЕНТЕ, А. БЫЛДЯ, М. АБРУДЯН

Получение эталона хлора в азоте при концентрации 50—60 млн. долей и эталона сероводорода при концентрации 200—300 млн. долей 102

И. РОМАН, В. МАТЕЙ

Использование измерений потенциала электрода для определения технологических параметров химического окисления сплавов магния 106

В. ДИАКОНЕСКУ, М. РЭДУЛЕСКУ, И. ПЫРВАН, Т. ШТЕФАН

Коррозия сплава в присутствии иона фтора. 111

Р. И. ЯТАН и К. ФИЛИМОН

Расчет монтажей с клеммами. II 117

А. ПАВЕЛ, К. СТРЭТУЛЯ

Авария технологического резервуара большой емкостью. (10 тыс куб м) в промышленной эксплуатации. II 122

А. БОЛД, А. ПОПА, М. КРУЧЕАНУ, М. ГЭБУРИЧ

Молекулярные сита Накс, стационарные фазы в тонкослоиной хроматографии. II. Выделение промышленных смесей красителей типа Коттестрен. 128

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по ледующему адресу:

Revista de Chimie, R—77131. Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România.

SOMMAIRE

I. ANGHELACHE, G. D. POPA

Emissions des autos — principale source de pollution de l'air en millieu urbain 5

B. OLTEANU

Problèmes actuels au traitement du pétrole. VI. Schémas complexes de traitaiment du fuel-oil (3) 13

G. NEDELCU, I. V. NICOLESCU

Oxydéhydrogénation des *n*-butènes à la butadiène sur catalyseurs de ferrite de magnésium. II. Influence des conditions de réaction sur l'activité de catalyseur $MgO.2\ Fe_2O_3$ 21

I. K. BASILY, Y. BARAKAT, H. NASR, N. N. IBRAHEM

Pyrolyse en deux degrés catalysée par les métaux. I. Rôle du Pt dans l'enrichement des gaz à étylène-propylène 27

I. PREJMEREANU, V. SĂNDULESCU

Dénomination des décolorants optiques 34

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA, S. RĂDULESCU, L. VLĂDESCU, A. CIUCU, S. IONESCU

Catalase des déchets des mycéliums qui résultent du processus de fabrication de la pénicilline G 38

T. CONSTANTINESCU, G. RUSĂNESCU, S. RĂDULESCU, F. MARINESCU, L. MUTIHAC, S. BUDRUGEAC, E. PURICEL, C. STĂNCIOIU
Verfahren zur Verarbeitung des Holzteers. I. Herstellung der Verbindungen Maltol und Cycloten 44

R. VLĂDEA, V. DALEA, S. MÂŞU
Flüssige Membrane 53

A. ŞTEFAN
Charakterisierung der Verteilungen der Molekularmassen (DMM) bei ionischer Polimerisation 58

L. STOICA, L. MAGYAR
Aspekte der Kinetik der ionischen und ionmolekularen Flotierung 11. Flottierung Cu(11) mit aminisehen Kollektoren 63

E PINCOVSCHI, E. I. SĂLCIANU
Chemisches Gleichgewicht in Reduktionsprozessen des Schwefeldioxids. Vl. Das Reaktionssystem Schwefeldioxid-Schwefelwasserstoff 67

I. VODNAR
Methode zur Wiedergewinnung des Schwefeldioxids aus industriellen Gasen, unter Anwendung eines Apparats mit filmbildeden Röhren 71

V. RADCENCO
Behandlung des Prinzips der Erhaltung der Energie in konservativen physischen Systemen auf Grund des verallgemeinten Polytrope 74

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. SIMINICEANU
Mathematische Modellierung der kathalytischen Reaktoren mit Schichten zur Synthese des Ammoniaks. I. Modell des Reaktors mit Totalverschiebung 83

A. F. DĂNEŢ, T. CIUCUREANU
Trennung und Bestimmung des Queksilbers aus Natriumhydroxyd, Salzlake und aus Abwasser von Chlor-Natriumanlagen 87

A. LĂZĂRESCU, I. COSTOV
Charakterisierung des aus der Herstellung von Phenol herkomlichen Abwässer, auf Grund von Gaschromatographie 92

E. M. PICĂ, L. KÉKÉDY
Chromopotentiometrische Bestimmung der Reduktion des Sauerstoffs auf Goldelekrode 97

D. AXENTE, A. BÂLDEA, M. ABRUDEAN
Herstellung der Eichmasse für Chlor in Stickstoff bei einer Konzentrazion von 50—60 p.p.m. und der Eichmasse für Schwefelwasserstoff bei einer Konzentration von 200—300 p.p.m. 102

I. ROMAN, V. MATEI
Anwendung der Elekropotentialmessungen zur Definierung der mit der chemischen Oxidation der Magnesiumlegierungen zusammenhangenden technologischen Parameter 106

V. DIACONESCU, M. RĂDULESCU, I. PÎRVAN, T. ŞTEFAN
Korrosion der Legierung Zy-4 in Anwesenheit des Fluorions 111

R. I. IATAN, C. FILIMON
Bestimmung der Aufstellungen mit Flanschen und Klemmen 1. 117

A. PAVEL, C. STRĂTULĂ
Beschädigung eines technologischen Behälters von hoher Kapazität (10 000 m³) unter Bedingungen des industriellen Betriebs (11) 122

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU, M. GĂBURICI
Nax-Molekularsirbe, stationäre Phasen in der Dünnschichtchromatographie 11. Trennung einiger industrieller Farbmischungen — Typ Cottestren 128

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

T. CONSTANTINESCU, G. RĂSUNESCU, S. RĂDULESCU, F. MARINESCU, L. MUTIHAC, S. BUDRUGEAC, E. PURICEL, C. STĂNCIOIU
Procédé pour le traitement du goudron de bois. I. Obtention des composés MALTOL et CICLOTEN 44

R. VLĂDEA, V. DALEA, S. MÂŞU
Membranes liquides 53

A. ŞTEFAN
Caracterisation de la distribution de masses moléculaires (DMM) à la polymérisation ionique 58

L. STOICA, L. MAGYAR
Aspects de la cinétique de la flottation ionique et iono-moléculaire II. Flottation du Cu(II) à collecteurs aminiques 63

E. PINCOVSCHI, E. I. SĂLCIANU
Equilibre chimique aux processus de réduction du dioxyde de soufre. IV. Système de réaction dioxyde de soufre-hydrogène sulfuré 67

I. VODNÀR
Méthode de récupération du bioxyde de soufre des gaz industriels en utilisant un appareil à tuyaux pour former une pellicule 71

V. RADCENCO
Traitement du principe de la conservation de l'énergie en systèmes physiques conservatifs à base de la polytrop généralisée 74

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. SIMINICEANU
Modelage mathématique des réactiours catalytiques à couches pour la synthèse de l'ammoniac. III. Modèle du récteur à déplacement total 83

A. F. DĂNEŢ, T. CIUCUREANU
Séparation et détermination du mercure de l'hydroxyde de sodium, de la saumure et des eaux résiduaires de l'industrie chlorosodique 87

A. LĂZĂRESCU, I. COSTOV
Caractérisation par chromatographie en phase gaseuse des eaux usées qui proviennent de la fabrication du phénol 92

E. M. PICĂ, L. KÉKEDY
Etude chronopotentiométrique de la réduction de l'oxygène sur l'électrode en or 97

D. AXENTE, A. BÂLDEA, M. ABRUDEAN
Obtention de l'étalon de chlor en azote à une concentration de 50—60 p.p.m. et de l'étalon d'hydrogène sulfuré à une concentration de 200—300 p.p.m. 102

I. ROMAN, V. MATEI
Utilisation des mesurages de potentiel d'électrode à la définition des paramètres technologiques d'oxydation chimique des alliages de magnésium 106

V. DIACONESCU, M. RĂDULESCU, I. PÎRVAN, T. ŞTEFAN
Corrosion de l'alliage Zy-4 en présence de l'ion de fluor 111

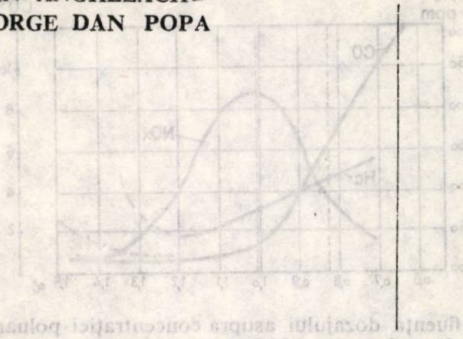
R. I. IATAN, C. FILIMON
Calcul des assemblages à brides et à pinces. I. 117

A. PAVEL, C. STRĂTULĂ
Avarie d'un réservoir technologique de grande capacité (10 000 m³) en circonstance d'exploitation industrielle (II) 122

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU, M. GĂBURICI
Tamis moléculaires Nax, phases stationnaires dans la chromatographie en couche mince. II. Séparation de quelques mélanges industriels de colorants type Cottestren 128

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România.

IOAN ANGHELACHE
GEORGE DAN POPA



Emisiile autovehiculelor — principala sursă de poluare a aerului în mediul urban

C.Z.: 628.3:504.054

Se prezintă principalii poluanţi care se emit în atmosferă de către automobile, efectul acestora asupra sănătăţii umane, legislaţiile privind nivelul poluanţilor auto, soluţiile adoptate pentru satisfacerea normelor legiferate, precum şi o parte din rezultatele cercetărilor efectuate la IPG şi ICITPR — Ploieşti privind reducerea emisiunilor nocive din gazele de eşapament, prin utilizarea de aditivi şi compuşi organici oxigenaţi.

The main polluting agents emitted by the motor vehicles, their influence on the human health, the legislation regarding the level of the polluting agents, the steps taken for observing the antipollution standards and some of the results of the studies done at IPG and ICITPR — Ploieşti, regarding the decrease of the harmful emissions in the exhaust gases by the application of oxygenated additives and organic compounds are presented.

Представлены основные загрязняющие средства, выпускаемые в атмосферу автомобилями, их влияние на здоровье человека, законодательства относительно уровня автомобильных выхлопных газов, принятые решения для удовлетворения норм, а также некоторые результаты проводимых в ИПГ и ИЧИТПР-Плоешти исследований в области снижения вредных эмиссий выхлопных газов за счёт применения присадок и кислородсодержащих органических соединений.

Poluarea atmosferei a devenit o problemă majoră a epocii noastre, avînd implicaţii deosebit de grave, atît asupra sănătăţii oamenilor, animalelor şi plantelor, cît şi a climei [1—3].

Dintre numeroasele surse de poluare a aerului se disting: gazele emise de automobile, instalaţiile fixe de ardere şi procesele industriale.

O pondere importantă revine mijloacelor de transport auto echipate cu motoare cu ardere internă şi care folosesc drept combustibili, în principal, benzine şi motorine. Circa 60% din poluanţii emişi în atmosfera centrelor urbane provin din emisiile motoarelor autovehiculelor cu aprindere prin scînteie (MAS) şi aprindere prin compresie (MAC).

Creşterea densităţii traficului automobilelor în mediul urban a condus la intensificarea gradului de poluare a atmosferei, acesta atingînd un nivel periculos, atît pentru sănătatea publică, cît şi pentru mediul înconjurător.

Ori aerul, atît de indispensabil existenţei vieţii pe pămînt, este inhalat zilnic de fiecare om, într-o cantitate de circa 12 m³/24 ore [4].

1. Principalii poluanţi de origine auto

Ca urmare a arderii combustibililor în motoarele auto, în atmosfera urbană se emit o serie de substanţe nocive. Dintre poluanţii eliminaţi prin gazele de evacuare, se pot enumera: monoxidul de carbon (CO), în procente de 1 pînă la 10%; oxizii de azot (NOx) — în concentraţii de 0,01—0,8%; hidrocarburi parafinice şi aromatice (Hc) — între 0,2—0,5%, hidrocarburi aromatice policiclice; oxizi de sulf (SO_2, SO_3); particule (fum) — în cazul alimentării cu combustibili diesel; plumb şi compuşi ai plumbului — formaţi la utilizarea aditivilor pe bază de plumb; alcooli (metanol, etanol) — în cazul folosirii alcoolilor drept combustibili auto; aldehide (formaldehida, acroleina etc). — rezultate prin arderea carburanţilor ce conţin alcooli; smogul fotochimic — format prin acţiunea radiaţiilor luminoase asupra poluanţilor primari, enumeraţi.

Cantităţile de substanţe poluante care rezultă în principal la arderea unui kilogram de combustibil (într-un caz defavorabil) sînt redate în tabelul 1 [1, 2].

Tabelul 1

CANTITATEA DE SUBSTANŢE POLUANTE REZULTATE PRIN ARDEREA UNUI KILOGRAM DE COMBUSTIBIL ÎN MOTOR (VALORI MEDII)

Natura poluanţilor	Cantitatea în grame pentru combustibili de tipul	
	benzină	motorină
Monoxid de carbon	465	21
Oxizi de azot	23	27
Hidrocarburi nearse	16	13
Dioxid de sulf	0,8	7,8
Aldehide	0,9	0,8

Prof. dr. IOAN ANGHELACHE, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti. Facultatea de Tehnologie a Petrolului şi Petrochimie.
Ing. GEORGE DAN POPA, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — Ploieşti.

Din datele prezentate în tabelul 1, reiese că în general motoarele cu aprindere prin scînteie sînt mai poluante comparativ cu motoarele cu aprindere prin compresie (concentrații mult mai mari de monoxid de carbon). În funcție de combustibilii folosiți, gazele de evacuare pot să mai conțină particule (fum) și compuși cu plumb (în cazul MAS care folosesc benzine etilate cu plumb), precum și alte substanțe, dintre care unele cancerigene sau odorante, dar care, deși în cantități mici, sînt nocive pentru om.

Motoarele cu aprindere prin scînteie emit poluanți nu numai prin gazele de evacuare, ci și prin intermediul carterului și a sistemului de alimentare cu combustibil, după cum urmează: gazele de evacuare (circa 65%), gazele de carter (circa 20%), benzină evaporată din carburator și rezervorul de combustibil (circa 15%).

Natura și nivelul emisiilor poluante ale unui automobil depind de o serie de factori dintre care se pot enumera [1—3]:

— caracteristicile combustibilului (curba de distilare, compoziția chimică pe clase de hidrocarburi etc.);

— proprietățile fizice ale amestecului carburant (calitatea amestecului aer-combustibil, presiune, temperatură etc.);

— tipul de motor, regimul de funcționare și nivelul reglajelor, avansul la declanșarea scînteii etc.;

— particularitățile constructive ale motorului (arhitectura camerei de ardere, numărul de cilindri, alezajul și cursa, raportul de compresie etc.);

— particularitățile sistemului de alimentare cu combustibili (prin carburator, injecție etc.) și de distribuție a gazelor etc.

Valorile medii ale concentrațiilor de poluanți din gazele de evacuare pentru diferite tipuri de motoare și regimuri de funcționare, sînt redate în tabelul 2.

Se poate remarca faptul că dintre regimurile de funcționare, mersul încet în gol și decelerarea conduc la procente maxime de monoxid de carbon, în cazul motorului cu aprindere prin scînteie; pentru motorul cu aprindere prin compresie, mersul în regim conduce la emisii maxime de oxizi de azot.

Calitatea amestecului aer-combustibil are, de asemenea, o importanță deosebită asupra nivelului de noxe și a indicilor de performanță ai motorului. Modificări ale dozajului conduc la variații apreciabile ale concentrațiilor de CO, Hc. și NOx, așa după cum se poate remarca și din figura 1. Concentrațiile de monoxid de carbon și de hidrocarburi cresc astfel mult în zona dozajelor bogate, datorită arderii în prezența deficitului de aer. Oxizii de azot au în schimb o concentrație maximă în zona dozajului stoichiometric, care determină temperatura cea mai mare a procesului de ardere.

2. Efectul poluanților auto asupra sănătății

Poluanții principali emiși de motoarele autovehiculelor în aer sînt: monoxidul de carbon, oxizii de azot, hidrocarburile, plumbul și compușii săi, produșii cu sulf, aldehidele și fumul.

Acțiunea acestora asupra sănătății umane se manifestă atunci cînd depășesc un nivel maxim al concentrațiilor, numit prag nociv. Nocivitatea poluanților depinde desigur de concentrația acestora, dar și de durata expunerii [1, 2, 4].

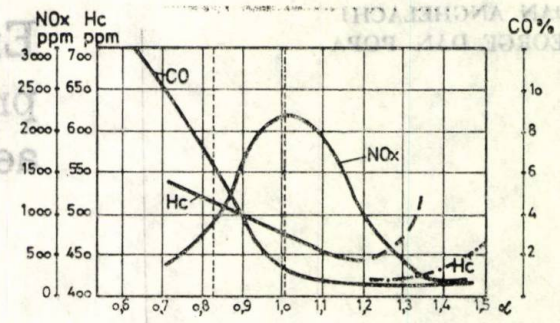


Fig. 1. Influența dozajului asupra concentrației poluanților în gazele de ardere ale MAS (motoare cu aprindere prin scînteie).

Monoxidul de carbon (CO). Aproximativ 75% din ansamblul poluanților care se emit în aer prin gazele de eșapament sînt constituite din monoxid de carbon. Motoarele auto furnizează circa 70% din cantitatea de monoxid de carbon existent în atmosfera urbană. În orele de vîrf, ca urmare a unei circulații auto intense, concentrațiile de CO în atmosferă pot atinge 40—50 p.p.m. Cantitatea de CO admisă în aer variază între 0 și 8—10 p.p.m. Prin inhalarea acestuia în organismul uman, se produc intoxicații, care au ca efect tulburări de vedere, dureri de cap, oboseală, amețeli, iracibilitate, palpitații, vomă, leșin, comă, moarte (în cazul cînd 66% din hemoglobina prezentă în sînge se transformă în carboxihemoglobină).

Oxizii de azot (NOx) sînt reprezentați în principal de NO și NO_2. Concentrația admisă de NOx în aer este de 0,7 p.p.m. La concentrații de 1—20 p.p.m. provoacă intoxicații grave (maladii respiratorii cronice și leziuni inflamatorii), ca urmare a blocării hemoglobinei din sînge. Oxizii de azot participă, de asemenea, la formarea ozonului și a smogului fotochimic.

Hidrocarburile (Hc.), îndeosebi, cele aromatice monociclice (benzenul) și policiclice (benzopirenul) sînt hemato și neurotoxice, avînd efecte cancerigene.

Se consideră că 80—90% din benzenul prezent în atmosferă provine de la automobilele alimentate cu benzină (circa 85% prin emisiile de eșapament și 15% prin evaporarea benzinei).

În atmosfera urbană, concentrația benzopirenului poate varia între 5—10 $\mu g/cm^3$ (concentrația maximă admisă este de 0,15 $\mu g/cm^3$).

Particulele de funingine (fum). Inhalat în organismul uman, fumul, care poate conține particule de plumb și hidrocarburi aromatice policiclice, determină tulburări respiratorii și efecte cancerigene la nivelul laringelui, bronhiilor, plămînului.

Plumbul și compușii cu plumb, sînt produși foarte toxici. Prezent în atmosferă sub formă de vapori și aerosoli, plumbul poate pătrunde în organism pe trei căi: prin plămîni, aparatul

Tabelul 2

CONCENTRAȚIA PRINCIPALELOR SUBSTANȚE POLUANTE ÎN GAZELE DE EVACUARE, PENTRU DIFERITE TIPURI DE MOTOARE ȘI REGIMURI DE FUNCȚIONARE (VALORI MEDII)

Natura poluanților	Concentrație	Mers încet în gol		Mers în regim		Accelerare		Decelerare	
		MAS	MAC	MAS	MAC	MAS	MAC	MAS	MAC
Oxid de carbon	%	7,0	urme	2,5	0,1	1,8	urme	2,0	urme
Hidrocarburi	%	0,5	0,04	0,2	0,02	0,1	0,01	1,0	0,03
Oxizi de azot	p.p.m.	30	60	1100	850	650	250	20	30
Aldehide	p.p.m.	10	20	20	10	10	10	200	30

MAS = motor cu aprindere prin scînteie
MAC = motor cu aprindere prin compresie

digestiv şi prin piele. Concentraţiile medii ale plumbului în aerul oraşelor pot varia între 0,3–0,5 μg/cm³. Doza maximă per organism uman nu trebuie să depăşească 0,5 mg/24 ore. Acţiunea toxică a acestuia este urmarea perturbării biosintezei hemoglobinei, a sistemului nervos central, traducîndu-se prin anemii şi apariţia unor anomalii biologice. Absorbţia zilnică a unei doze de 1 mg Pb poate conduce la saturnism. Cercetări medicale recente au evidenţiat faptul că plumbul din atosmferă are un efect negativ asupra capacităţii intelectuale (îndeosebi la copii) şi că reprezintă o cauză importantă a creşterii hipertensiunii arteriale la adulţi.

Oxizii sulfului (SO_2, SO_3). Sînt consideraţi ca poluanţi secundari, cu acţiune iritantă asupra sistemului respirator. Prin interacţiune cu umiditatea din atmosferă contribuie la formarea smogului umed. Ca urmare, concentraţia admisă de sulf în carburanţi este de 0,05 g%.

Aldehidele. Sînt substanţe poluante care rezultă în procesul de ardere a hidrocarburilor, dar şi în cazul alcoolilor (metilic, etilic etc.), utilizaţi drept carburanţi. La concentraţii de peste 20 p.p.m. aldehidele au o acţiune iritantă asupra mucoasei oculare şi nazale, producînd senzaţii de sufocare, tuse, cefalee şi chiar edem pulmonar.

3. Aerul oraşelor poate deveni mai curat?

Asigurarea protecţiei mediului ambiant prin reducerea nivelului de emisii poluante şi stabilirea unor norme pentru concentraţiile maxime admisibile a substanţelor nocive din atmosferă, constituie o problemă care preocupă toate ţările civilizate.

În cadrul unui sondaj prilejuit de salonul automobilului de la Paris din anul 1989, privind „domeniile prioritare în care ar fi de dorit să se realizeze cele mai mari progrese care se pun constructorilor şi în exploatarea automobilelor", a rezultat că acestea sînt diminuarea consumului de carburanţi (40%) şi reducerea gradului de poluare (60%). Larga adeziune pe care au întrunit-o cele două domenii de progres tehnic, ilustrează nivelul de preocupare a lumii contemporane pentru a se asigura protecţia mediului ambiant şi resursele de petrol.

Poluarea produsă de autovehicule variază în funcţie de o serie de factori, dintre care se pot enumera: densitatea traficului, emisiile fiecărui automobil în parte, tipul de trafic, condiţiile meteorologice locale etc.

Valorile concentraţiilor admisibile de poluanţi emişi în atmosferă, diferă de la o ţară la alta [5].

Pentru cercetarea efectului poluant al motoarelor cu ardere internă au fost elaborate şi testate cicluri de funcţionare pe banc, standardizate sau nu, şi care au cuprins secvenţe reprezentative pentru circulaţia autovehiculelor în marile oraşe. Astfel, au apărut ciclurile de încercări America, Europa (CEE), Japonia etc.

Ciclurile enumerate cuprind secvenţe de rulare care să reproducă circulaţia medie într-un oraş cu densitate mare de autovehicule, cu analiza continuă a poluanţilor, sau colectarea lor la volum constant.

Tabelul 3

NORME PRIVIND NIVELUL POLUANŢILOR PENTRU AUTOVEHICULE ALIMENTATE CU BENZINĂ (g/test) ÎN ŢĂRILE C.E.E. (COMUNITATEA ECONOMICĂ EUROPEANĂ)*

Categoria vehiculelor	CO	Hc. + + NOx	NOx	Data aplicării
Cilindree > 2 l	25 (30)	6,5 (8,1)	3,5 (4,4)	Modele noi: 10/1988 Vehicule noi: 10/1989
Cilindree 1,4–2 l	30 (36)	8 (10)	— —	Modele noi: 10/1991 Vehicule noi: 10/1993
Cilindree < 1,4 l	45 (54)	15 (19)	6 (7,5)	Modele noi: 10/1990 Vehicule noi: 10/1991

* Ciclul Europa corespunde unui parcurs echivalent cu 4,052 km (1 g/test = 0,247 g/km)

Tabelul 4

NORME PRIVIND NIVELUL POLUANŢILOR PENTRU AUTOVEHICULE ALIMENTATE CU MOTORINĂ (g/test) ÎN ŢĂRILE C.E.E

Categoria vehiculelor	CO	Hc. +NOx	NOx	Particule	Data aplicării
Cilindree > 2 l	30 (36)	8 (10)	— —	1,1	Modele noi: 10/1988 Vehicule noi: 10/1989
Cilindree 1,4–2 l	30 (36)	8 (10)	— —	1,1	Modele noi: 10/1990 Vehicule noi: 10/1991
Cilindree < 1,4 l	45 (54)	15 (19)	6 (7,5)	1,1	Modele noi: 10/1990 Vehicule noi: 10/1991

Tabelul 5

NORME PRIVIND NIVELUL POLUANŢILOR ADMIŞI PENTRU AUTOVEHICULE ÎN S.U.A.

Vehicule grele ani:	Emisii: g/ciclu.h			
	Hc.	CO	NOx	Particule
Înainte de 1968	1,3	15,5	10,7	0,6
1988	1,3	15,5	10,7	0,6
1990	1,3	15,5	6,0	0,6
1991	1,3	15,5	5,0	0,25
1994	1,3	15,5	5,0	0,10

Automobile (49 state) ani:	Emisii: g/milă			
	Hc.	Co	NOx	Particule
1982	0,41	3,4	1,0	0,6
1987	0,41	3,4	1,0	0,2

Automobile uşoare (49 state) ani:	Emisii: g/milă			
	Hc.	Co	NOx	Particule
1986	0,8	10	2,3	0,6
1987	0,8	10	2,3	0,26
1988	0,8	10	1,2	0,26

* În cadrul ciclului american (Federal Test Procedure) unitatea de măsură este g/milă (0,62 g/km)

În tabelele 3 şi 4 se prezintă legislaţia adoptată de ţările Comunităţii Economice Europene (CEE) privind limitele stabilite pentru emisiile poluante, diferenţiate în funcţie de capacitatea cilindrică a motoarelor auto şi de tipul combustibililor folosiţi la alimentarea acestora [5].

În S.U.A., Agenţia pentru Protecţia Mediului (Environmental Protection Agency), a stabilit încă din anul 1968, normele ce urmau să intre progresiv în vigoare pentru emisiile de noxe din gazele de eşapament. Diferitele limite propuse sînt prezentate în tabelul 5 [5, 6].

Deşi reglementările europene sînt dificil de comparat cu normele impuse în S.U.A., avînd în vedere faptul că ciclurile de testare nu sînt comparabile, s-au putut stabili o serie de corelaţii redate în tabelul 6 [6].

Tabelul 6

NORME COMPARATIVE PRIVIND NIVELUL POLUANȚILOR PENTRU AUTOVEHICULE ÎN ȚĂRILE C.E.E. ȘI S.U.A.

Norme	g/milă		
	Hc.	CO	NO_x
Norme S.U.A.	0,41	3,4	1,0
Norme Europa	2,2	16,0	2,4

Se poate constata faptul că în țările europene, normele stabilite pentru principalii poluanți (CO, Hc, NOx) sînt mai puțin severe comparativ cu cele prevăzute în S.U.A.

4. Metode actuale pentru reducerea poluanților auto

Normele antipoluante tot mai severe privind concentrațiile de noxe admise în aer, au stimulat dezvoltarea mijloacelor de control și de limitare a poluanților din gazele de evacuare ale automobilelor [5].

Ansamblul tehnologiilor adoptate sînt funcție de tipul motoarelor ce echipează vehiculele actuale (MAS, MAC), de capacitatea cilindrică a acestora și cuprind soluții care se referă atît la modificări constructive ale motoarelor, cît și la calitatea combustibililor necesari pentru alimentarea acestora.

Printre metodele aplicate în vederea combaterii poluanților auto, se pot enumera:

a) metode de reducere a poluanților la geneză: prin intermediul dozajului, modificări constructive ale carburatorului, injecția controlată de benzină, optimizarea reglajului carburației pe cale electronică, realizarea amestecului cu dozaje stratificate, reglarea computerizată a avansului etc.;

b) metode bazate pe neutralizarea poluanților din gazele de evacuare prin procese chimice (oxidare prin injecție cu aer, recircularea gazelor de eșapament, utilizarea de reactori termici sau reactori post-combustie cu catalizatori trifuncționali, folosirea de compuși chimici care să reacționeze cu poluanții din gazele emise etc.), ori prin metode fizice (adsorbția poluanților într-un mediu corespunzător, filtrare, centrifugare etc.).

Un grad avansat de reducere a emisiilor poluante se obține în prezent prin tratarea gazelor de evacuare cu ajutorul reactorilor catalitici post-combustie care folosesc catalizatori trifuncționali și care reduc monoxidul de carbon, hidrocarburile (Hc.) și oxizii de azot (NOx) în compuși nepoluanți (CO_2, H_2O, și N_2).

Pe această cale se pot obține reduceri ale concentrațiilor de CO și Hc. cu circa 90% și de oxizi de azot cu circa 50% (tabelul 7) [3, 7];

c) îmbunătățirea calității combustibililor (volatilitate, densitate, viscozitate, compoziția pe clase de hidrocarburi etc.) și utilizarea de aditivi antipoluanți [8–10];

d) reducerea sau eliminarea din benzine a aditivilor antidetonanți pe bază de compuși cu plumb (tetraetil și tetrametil plumbul), noxe deosebit de toxice pentru organismul uman [9, 10]. Eliminarea plumbului din benzine, permite în același timp utilizarea reactorilor post combustie,

Tabelul 7

EMISIILE POLUANTE ALE UNUI AUTOTURISM (ÎNAINTE ȘI DUPĂ PURIFICARE CU REACTORI POST CATALITICI) [3]

Combustibil	Noxe în emisii, g/milă					
	la ieșirea din motor			după purificare cu reactori catalitici		
	Hc.	CO	NOx	Hc.	CO	NOx
Benzină	2,67	16,25	1,87	0,26	2,65	0,82

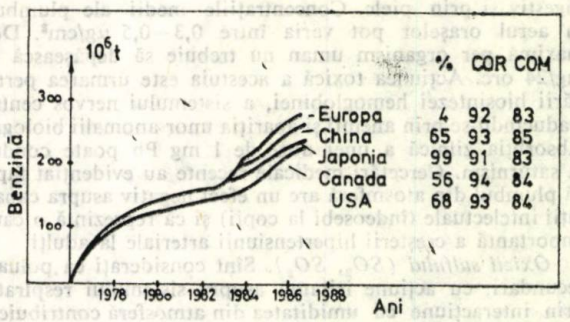


Fig. 2. Procente de benzine fără plumb comercializate în diferite țări.

ai căror catalizatori sînt dezactivați de prezența compușilor cu plumb. În privința conținutului actual de plumb al benzinelor care se livrează pe piața mondială, acesta variază considerabil de la o țară la alta. În timp ce în Europa procentul de benzine fără plumb este încă redus (7%) în S.U.A. procentele de benzină fără plumb reprezintă circa 70%, în Canada circa 56%, în Japonia 99% și în China circa 65% (fig. 2).

Pentru țările vest europene, conținutul maxim de plumb legiferat în benzină, este de 0,15 g/l în cadrul Europei de Nord (Germania, Danemarca, Austria, Elveția, Norvegia, Finlanda, Olanda, Belgia, Marea Britanie, Suedia) urmînd ca și în celelalte țări mediteraneene această valoare să se atingă în anul 1991. Pentru perioada 1985–2000, evoluția caracteristicilor benzinelor auto în țările europene (din punctul de vedere al conținutului în plumb) este prezentată în tabelul 8 [9];

e) folosirea de compuși organici oxigenați de tipul alcoolilor, eterilor, esterilor (metanol, etanol, terț-butanol, metilterțiar butileter) [11–13]. Interesul pentru utilizarea compușilor organici oxigenați (componenți înalt octanici), este justificat de capacitatea acestora de a îmbunătăți indicii octanici actuali ai benzinelor auto, în condițiile reducerii progresive a conținutului de plumb, precum și de posibilitatea de a se diminua dependența față de petrol pe termen lung.

Potrivit reglementărilor actuale elaborate de C.E.E., s-au stabilit două niveluri, „A" și „B", privind conținutul maxim al compușilor organici oxigenați admiși în benzine, urmînd ca fiecare stat din Europa să poată opta pentru un nivel sau altul, în funcție de posibilitățile specifice (tabelul 9) [10].

Tabelul 8

CONCENTRAȚIILE DE PLUMB ADMISE ÎN BENZINE LIVRATE PE PIAȚĂ, PENTRU UN NUMĂR DE ȚĂRI EUROPENE (1988)

Țara	g Pb/l	Observații
Europa de Nord	0,15	Decizie pentru 0,15
Franța	0,25	0,15 : 01/06/91
Italia	0,30	0,15 : 01/06/91
Spania	0,40	
Grecia	0,15	
Portugalia	0,40	

Caracteristicile benzinelor auto în Europa pentru perioada 1985–2000

Anul	Benzine fără plumb, %	Pb, g/l în benzină	Cifra octanică	
			CO/R	CO/M
1985	0,3	0,34	91,1	80,6
1995	52,0	0,15	93,5	83,3
2000	83,5	0,06	94,4	84,3

Tabelul 9

DIRECTIVELE CEE PRIVIND CONCENTRAȚIILE DE COMPUȘI ORGANICI OXIGENAȚI ADMISE ÎN BENZINE COMERCIALE

Compuși oxigenați	Nivel „A" % vol	Nivel „B" % vol
Metanol (+ cosolvenți)	3	3
Etanol (+ cosolvenți)	5	5
Izopropilalcool	5	10
Terț—butanol	7	7
Izobutanol	7	10
Eteri (C_5)	10	15
Alți compuși oxigenați	7	10
Conținut de oxigen (% greut).	2,5	3,7

Utilizarea compușilor oxigenați drept componenți pentru benzine, contribuie în mod semnificativ și la diminuarea noxelor din gazele de eșapament [10]. Pe această cale se poate reduce în același timp conținutul de hidrocarburi aromatice din benzine și care se traduce printr-o diminuare considerabilă a benzenului și respectiv a hidrocarburilor aromatice policiclice din atmosferă, susceptibile de acțiune cancerigenă.

Cercetări privind combaterea poluării atmosferei de către emisiile autovehiculelor s-au efectuat și la Institutul de Petrol și Gaze din Ploiești [11, 12, 14] și ICITPR — Ploiești [13].

Metodele aplicate au vizat în principal reducerea poluanților la geneză, prin utilizarea combustibililor aditivați și a compușilor organici oxigenați de tipul: alcooli, eteri, esteri.

5. Combaterea poluanților din emisiile auto cu ajutorul combustibililor aditivați

Reducerea poluării atmosferei datorată gazelor de evacuare ale motoarelor cu ardere internă, prin utilizarea de carburanți aditivați, reprezintă una dintre soluțiile adoptate de către colectivele de cercetare de la IPG — Ploiești și ICITPR — Ploiești.

În această privință, datele bibliografice referitoare la acțiunea antipoluantă a unor aditivi sînt reprezentate printr-un număr apreciabil de patente și note scurte, de cele mai multe ori cu caracter comercial [14].

Alegerea claselor de compuși sintetizați și testați ca aditivi antipoluanți de către colectivul de cercetare de la IPG — Ploiești, a fost determinată atît de revendicările menționate în literatura de specialitate (în marea majoritate brevete), precum și de considerații teoretice și practice legate de posibilitățile de fabricare a aditivilor în țară.

Date privind compușii studiați ca aditivi antipoluanți. În cadrul lucrărilor efectuate s-a studiat eficiența antipoluantă a 15 aditivi, în principal compuși din clasa polialchenilglicolilor eterificați și esterificați, esteri ai acidului fosforic, precum și o serie de alți compuși cu structuri reprezentative. Dintre acești aditivi șase au fost sintetizați în cadrul laboratorului de Chimie Organică din IPG — Ploiești, iar șase reprezintă produși fabricați la scară pilot sau industrială în țara noastră.

Modul de obținere, precum și metodele de purificare și caracterizare a produșilor testați ca aditivi, nu pun probleme deosebite, putîndu-se realiza prin aplicarea metodelor clasice [14].

Date privind caracterizarea benzinelor martor. Pentru realizarea determinărilor experimentale, s-au folosit benzine neetilate cu COR/90, provenite de la C. P. Brazi, Pitești și Borzești, precum și o benzină etilată cu COR/98 obținută la C. P. Brazi. Caracteristicile celor patru tipuri de benzine sînt prezentate în tabelul 10.

Este important de subliniat faptul că deși benzinele enumerate au valori ale COR/90 practic identice, compozițiile pe clase de hidrocarburi ale acestora prezintă diferențe preciabile, datorită fracțiunilor componente folosite la prepararea lor. Conținutul diferit pe clase de hidrocarburi al benzinelor utilizate ar trebui să determine diferențe și în ceea ce privește nivelul noxelor emise prin gazele de eșapament.

Tabelul 10

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE BENZINELOR UTILIZATE

Tipuri de benzine	Brazi COR/90	Pitești COR/90	Borzești COR/90	Brazi COR/98 etilată
Inițial	42°C	40°C	44°C	44°C
10% distilă de	60°C	56°C	58°C	60°C
50% distilă la	109°C	107°C	116°C	120°C
90% distilă la	175°C	173°C	176°C	175°C
Final	205°C	203°C	202°C	205°C
Conținut în TEP	—	—	—	0,8 ml/l
Densitate — d_4^{20}	0,7477	0,749	0,7566	0,7634
Compoziția pe clase de hidrocarburi				
— saturate	47,7%	50,4%	36,9%	
— nesaturate	21,1%	1,4%	31,3%	
— aromatice	31,2%	48,2%	31,8%	
Combustie				
— Hidrogen	14,0%	13,5%	12,76%	12,76%
— Carbon	85,93%	85,50%	86,8%	86,8%

Caracteristici ale benzinelor aditiveate. Pentru benzinele aditivate (aditivi adăugați în concentrații de 1—3%), au fost stabilite atît caracteristicile fizico-chimice (STAS-176-80), precum și următoarele constante fizice necesare determinării corecte a coeficientului excesului de aer (λ): densitatea, viscozitatea, tensiunea superficială [13, 14].

Pe baza determinărilor experimentale, s-a constatat că în cazul benzinelor aditivate, valorile COR sînt practic aceleași cu ale benzinelor martor — neaditivate, diferențele constatate, încadrîndu-se în limitele erorilor experimentale [14].

Stabilirea eficienței antipoluante a aditivilor

Verificarea eficienței antipoluante a compușilor testați ca aditivi, s-a efectuat atît pe un motor experimental monocilindric (model I.T.9.2), cît și pe motoare policilindrice (motorul R — 12 care echipează autovehiculul DACIA — 1300).

În cadrul lucrării de față, se prezintă enumerativ rezultatele obținute privind eficiența antipoluantă a aditivilor notați convențional cu P.Et.Et. și Bu.Et.Et., adăugați în benzine cu COR/90 și COR/98, în procente de 1—3%.

Determinări pe motorul monocilindric I.T.9.2. Pentru asigurarea reproductibilității rezultatelor, toate experimentările s-au efectuat în conformitate cu normativul de referință privind condițiile de testare pe motor, redate în tabelul 11.

Pentru determinarea poluanților din gazele de eșapament, s-au aplicat tehnicile analitice puse la punct în cadrul IPG — Ploiești și anume: oxidul de carbon (CO), dioxidul de carbon (CO_2) și hidrocarburile (Hc.) s-au determinat cu ajutorul cromatografiei în fază gazoasă; oxizii de azot (NOx) și aldehidele s-au dozat global, prin aplicarea metodelor colorimetrice [13, 14].

Pe baza rezultatelor s-a putut remarca faptul că în condițiile menționate se obțin scăderi ale concentrațiilor de oxid de carbon din gazele emise între 10—25%, comparativ cu benzina martor neaditivată (în funcție de regimul de funcționare, natura benzinei și concentrațiad e aditivi).

Reducerea nivelului de CO este însoțită de o scădere a oncentrațiilor de hidrocarburi de pînă la 20 și chiar de 0% în cazul benzinei cu COR/90 (Pitești) aditivată cu1% P.Et.Et.

Tabelul 11

CONDIŢII DE TESTARE PE MOTORUL MONOCILINDRIC I.T.9.2

- Raport volumetric de comprimare $\varepsilon = 6{,}83$
- Avansul la declanşarea scînteii $\beta = 20$ RAC
- Turaţia $n = 1\,280$ rot./min.
- Temperatura aerului $t_{aer} = 50°C\ (\pm 0{,}5°)$
- Umiditate constantă (prin admisia aerului printr-un recipient cu gheaţă)
- Coeficientul excesului de aer $\lambda = 0{,}8-1{,}2$
- Menţinerea unui regim termic constant (temperatura apei de răcire, temperatura uleiului), prin funcţionarea prealabilă a motorului minimum 1,5 ore
- Efectuarea testelor exclusiv pe baza datelor obţinute în aceeaşi zi (datorită modificării condiţiilor ambiante)
- Dozarea noxelor s-a efectuat pe baza rezultatelor obţinute din probe prelevate în paralel
- La trecerea de la benzina neaditivată la benzină aditivată şi invers, motorul a funcţionat minimum 1/2 oră, înaintea prelevării probelor
- Pentru obţinerea de date concludente, testul s-a refăcut cu păstrarea aceloraşi condiţii de funcţionare a motorului.

Se prezintă pentru exemplificare în diagramele din figura 3 variaţia principalelor noxe din gazele de eşapament ale motorului I.T.9.2., alimentat cu o benzină aditivată şi neaditivată.

Scăderea concentraţiilor de CO şi de Hc. se poate atribui atît efectului de promotor de oxidare, cît şi proprietăţilor dispersante ale aditivilor utilizaţi. Aceştia pot acţiona asupra condiţiilor de formare a amestecurilor de carburanţi şi respectiv asupra procesului de ardere.

Este de subliniat că pentru aditivii enumeraţi, scăderea nivelului de CO şi de Hc. din gazele emise este însoţită de o creştere a concentraţiilor de oxizi de azot, de pînă la 20%.

După părerea autorilor, diminuarea simultană la geneză a principalelor noxe (CO, Hc., NOx), prin folosirea de aditivi, necesită ca procesul de ardere în motor să fie condus astfel încît oxidarea CO şi Hc. la CO_2 şi H_2O, să se realizeze la temperaturi la care formarea NOx să fie minimă. În acest scop se poate acţiona fie prin utilizarea de amestecuri de aditivi cu efecte specifice asupra scăderii CO şi Hc. şi respectiv asupra NOx, sau prin alte metode, ca de exemplu prin realizarea unor condiţii de reducere a conţinutului de NOx – post combustie, pe seama hidrocarburilor şi a C din gazele de eşapament (prin reacţii de oxidoreducere) sau cu ajutorul reactorilor post catalitici. O asemenea linie de cercetare a fost experimentată şi în cadrul lucrărilor efectuate.

Determinările experimentale au evidenţiat în acelaşi timp comportarea diferită a benzinelor cu COR/90, dar cu compoziţii variabile pe clase de hidrocarburi, din punctul de vedere al nivelului poluanţilor. S-a constatat astfel că nivelul emisiilor de oxid de carbon este mai mare în cazul benzinelor ce conţin procente ridicate de hidrocarburi aromatice, ceea ce s-a putut verifica şi prin alimentarea motorului cu hidrocarburi pure reprezentative: benzen, izooctan, izooctenă. S-a constatat că în acest caz conţinutul de CO din gazele evacuate este apreciabil mai ridicat la folosirea benzenului drept carburant, în comparaţie cu izooctanul, fiind cu 35–45% mai mare în zona $\lambda = 0{,}82-0{,}90$ şi cu 50–65% mai ridicat în zona $\lambda = 0{,}92-0{,}98$ (fig. 4).

Determinări experimentale pe motoare policilindrice (R-12-Dacia 1300). Pentru a se verifica eficacitatea antipoluantă a aditivilor de tip P.Et.Et., determinările s-au extins şi pe motoare policilindrice. Se prezintă în continuare rezultatele experimentale realizate în colaborare, pe motorul autoturismului Dacia 1300. Datele de reglaj al motorului au fost cele standard. Bancul de încercări, prevăzut cu aparatura adecvată permite măsurarea următoarelor date: sarcina la frînă, turaţie, consumul de combustibil, temperatura apei de răcire şi a uleiului, parametrii atmosferici (temperatură, umiditate, presiune).

Probele de gaze au fost prelevate şi analizate după metodologia stabilită la IPG.

Determinările efectuate pe motor au cuprins următoarele regimuri: mersul în gol (de la turaţia minimă de 800 rot/min pînă la turaţia de circa 3 400 rot/min), mers în sarcină parţială de 70% şi mers în plină sarcină.

Au fost utilizaţi combustibili de tip benzine cu COR-98 etilată şi neetilată, cu 2% aditiv P.Et.Et. Pentru regimurile de lucru menţionate rezultatele determinărilor experimentale au evidenţiat următoarele:

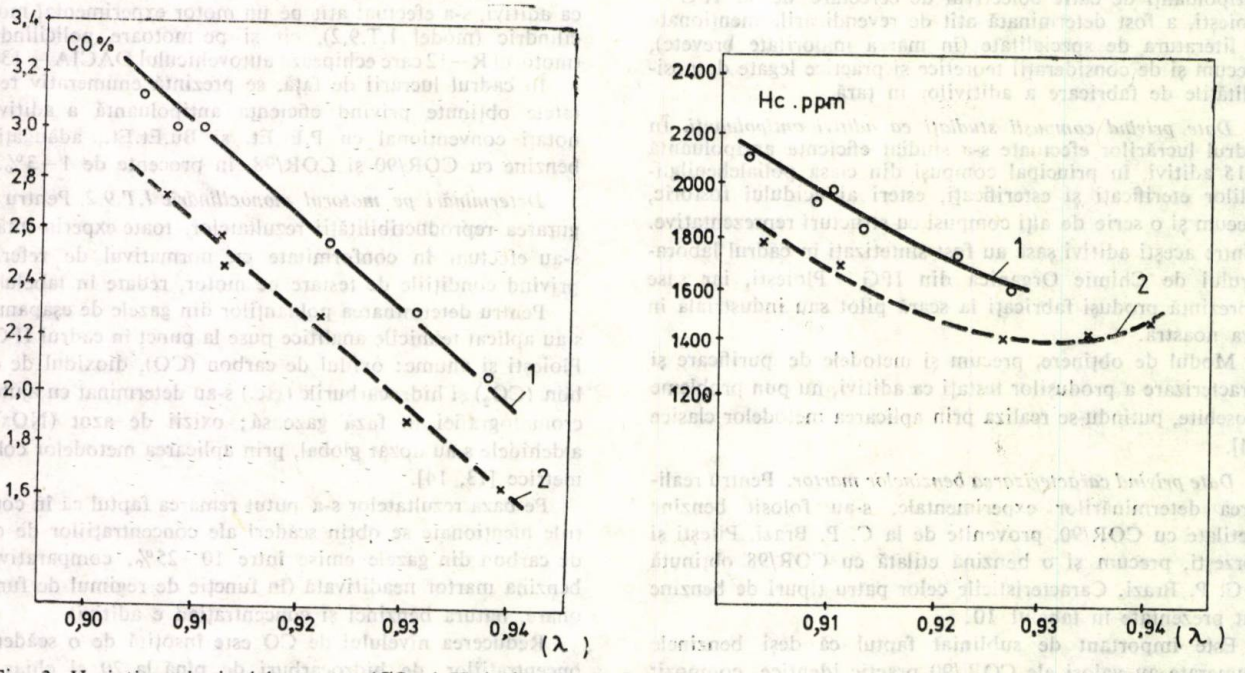


Fig. 3. Variaţia principalelor noxe (CO şi Hc.) din gazele de eşapament ale motorului I.T. 9.2. alimentat cu benzină neaditivată şi benzină +1% P.Et.Et.:
1. _____ benzină neaditivată; *2.* ..... benzină+1% P.Et.Et.

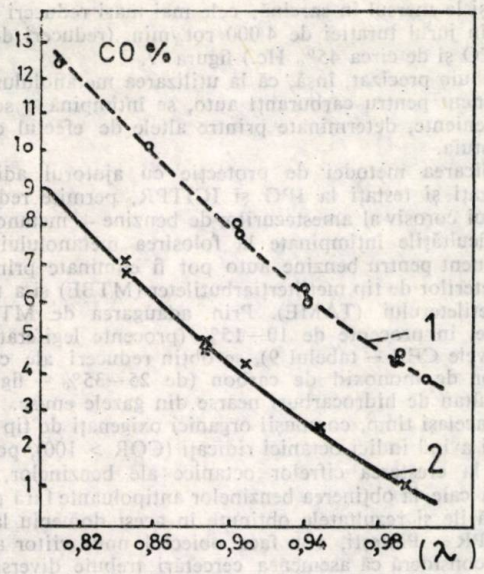


Fig. 4. Variaţia concentraţiei de CO din gazele emise la funcţionarea motorului I.T.9.2. cu izooctan şi benzen:

1. _____ izooctan; *2.* ..... benzen

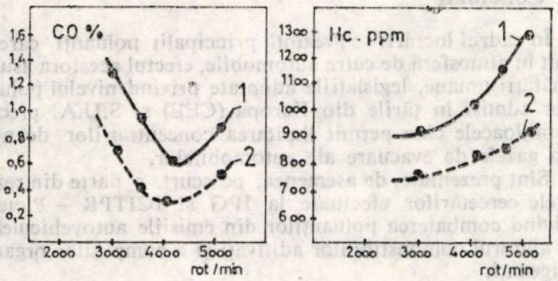


Fig. 5. Variaţia concentraţiilor de CO şi Hc. din gazele de eşapament ale motorului policilindric R-12 alimentat cu benzină martor şi benzină +1% P.Et.Et. (regim în sarcină plină):

1. _____ benzină neaditivată; *2.* ..... benzină + 1% P.Et.Et.

— la utilizarea benzinelor aditivate, nivelul maxim de CO scade în toată gama de turaţii cu circa 30%, comparativ cu benzina neaditivată (fig. 5). În cazul benzinelor aditivate conţinutul de hidrocarburi nearse este cu circa 20% mai redus;

— concentraţiile de oxizi de azot se înscriu într-o plajă îngustă de valori, atît pentru benzina aditivată, cît şi cea neaditivată, acestea crescînd odată cu turaţia, în corelaţie cu regimul termic mai ridicat la turaţii mari.

6. Combaterea poluanţilor din emisiile autovehiculelor cu ajutorul compuşilor organici oxigenaţi

Obiectivele studiului l-au constituit stabilirea posibilităţii de îmbunătăţire a calităţilor antipoluante şi antidetonante a benzinelor comerciale, cu ajutorul compuşilor organici oxigenaţi de tip alcooli (metanol, etanol) şi eteri (MTBE). Determinările s-au efectuat atît pe un motor experimental monocilindric, cît şi pe motoare policilindrice.

În calitate de carburanţi, s-au folosit următoarele tipuri de benzine: benzină cu COR/90 neetilată; benzină cu COR/90 + metanol (5—20%; benzină COR/90 + MTBE, benzină cu COR/98 — etilată. Caracteristicile fizico-chimice ale benzinelor utilizate sînt redate în tabelul 10.

Determinări pe motorul monocilindric I.T.9.2. Pentru asigurarea reproductibilităţii, experimentările s-au realizat potrivit metodologiei de testare precizată în prima parte a lucrării. Determinările efectuate pe motorul I.T.9.2., în condiţii de funcţionare menţionate în tabelul 12, au condus la următoarele rezultate:

— concentraţiile de CO din gazele emise scad cu circa 15—20% (pentru benzină cu COR/90 +3% Me—OH +2% *n*-Bu-OH), cu 50% (pentru benzină +10 Me—OH) şi cu circa 90% (pentru benzină +20% Me—OH);

— simultan s-au obţinut reduceri de hidrocarburi cu circa 10—20, 40 şi respectiv 55%, dar în acelaşi timp, creşteri ale concentraţiilor de oxizi de azot.

Determinări pe motorul M-207. În cadrul experimentărilor realizate pe motorul M-207 care echipează autoturismul ARO, s-au menţinut practic reglajele de referinţă. Metodologia de încercare care simulează regimurile de lucru de pe un traseu în oraş, a cuprins următoarele secvenţe: regim de mers în gol la turaţia de 800 rot/min accelerare de la 800 la 3 000 rot./min şi decelerare pînă la 800 rot./min.

Pe baza determinărilor efectuate, s-a ajuns la concluzia că metanolul, adăugat în procente de 15% (vol) în benzină cu COR/90, reduce emisiile de CO şi Hc. din gazele emise cu circa 50% faţă de nivelul noxelor la funcţionarea motorului cu benzina martor (fig. 6).

Determinări pe motorul R-12 (Dacia 1300). Experimentările efectuate pe un stand de probe în regimuri de lucru „mers în gol" (de la turaţia de 700 la 3 800 rot./min) şi de „mers în sarcină plină" (pînă la turaţia de 5 200 rot./min.), au condus la următoarele concluzii:

— la funcţionarea motorului cu benzină +15% metanol' emisiile minime de CO şi Hc. se situează în domeniul de turaţie 2 500—3 000 rot./min. (reduceri de circa 70% CO şi 60% Hc.);

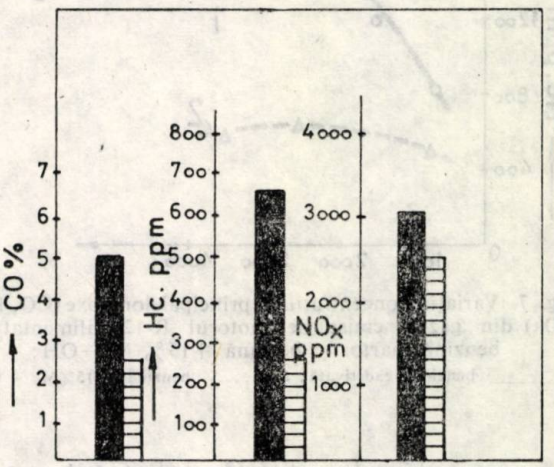


Fig. 6. Variaţia concentraţiilor principalelor noxe din gazele emise de motorul policilindric M-207 alimentat cu benzină cu COR/90 neetilată şi benzină martor +15% Me—OH

benzină martor: ▒▒▒ benzină + 15% Me—OH

Tabelul 12

VARIAŢIA CONCENTRAŢIILOR PRINCIPALELOR NOXE (CO, Hc.) DIN GAZELE DE EŞAPAMENT ALE MOTORULUI I.T.9.2 ÎN FUNCŢIE DE PROCENTUL DE METANOL ADĂUGAT ÎN BENZINĂ

Carburant	λ	Noxe	
		CO, %	Hc, p.p.m.
Benzină COR/90		4,97	2 643
Benzină COR/90+ 10% Me—OH	0,89	2,44	1 643
Benzină COR/90		4,33	896
Benzină COR/90+ 20% Me—OH	0,91	0,46	420

Condiţii de lucru: ε = 6,83; β = 20°; RAC turaţia = 1200 rot/min

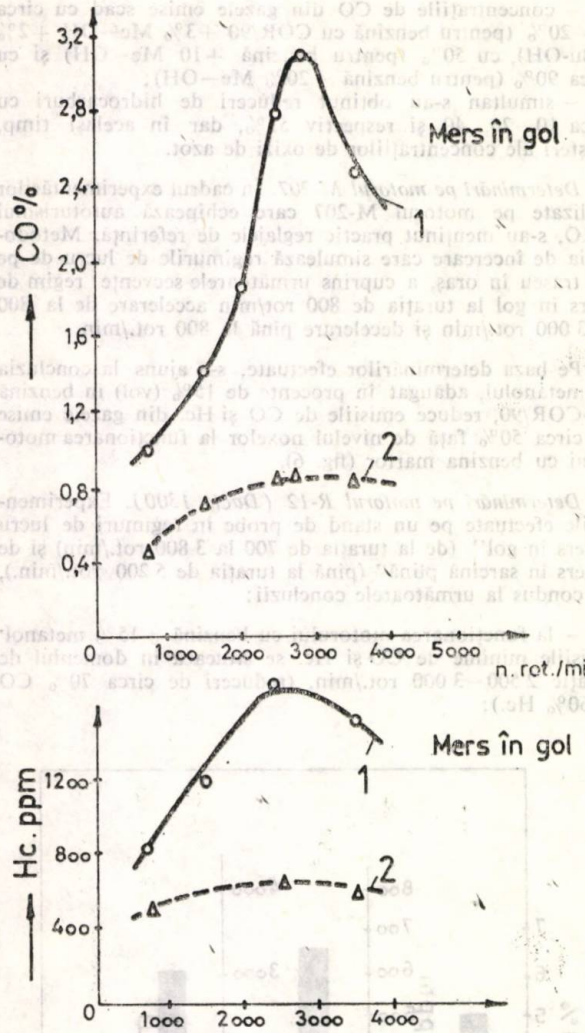


Fig. 7. Variația concentrațiilor principalelor noxe (CO, Hc., NOx) din gazele emise de motorul R-12, alimentat cu benzină martor și benzină +15% Me—OH:
1. _____ benzină neaditivată; *2.* ..... benzină + 15%Me — OH

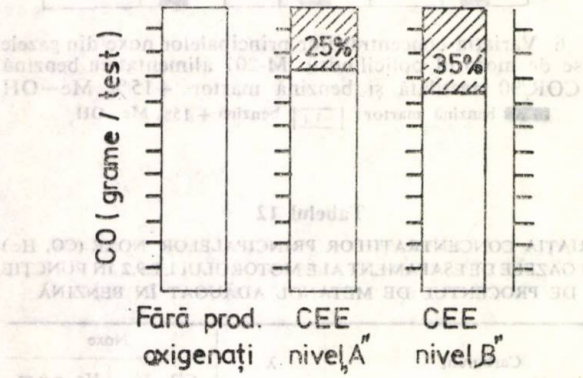


Fig. 8. Variația concentrației de CO din gazele de eșapament în funcție de concentrația de MTBE.

— și la mersul în sarcină, cele mai mari reduceri se plasează în jurul turației de 4 000 rot./min. (reduceri de circa 55% CO și de circa 45% Hc.) figura 7.

Trebuie precizat, însă, că la utilizarea metanolului drept component pentru carburanți auto, se întîmpină o serie de inconveniente, determinate printre altele de efectul corosiv al acestuia.

Aplicarea metodei de protecție cu ajutorul aditivilor sintetizați și testați la IPG și ICITPR, permite reducerea efectului corosiv al amestecurilor de benzine + metanol [15].

Dificultățile întîmpinate la folosirea metanolului drept component pentru benzine auto pot fi eliminate prin utilizarea eterilor de tip metilterțiarbutileter (MTBE) și a terțiaramilmetileterului (TAME). Prin adăugarea de MTBE în benzine, în procente de 10—15% (procente legiferate prin directivele CEE — tabelul 9), se obțin reduceri ale concentrațiilor de monoxid de carbon (de 25—35% — figura 8) și simultan de hidrocarburi nearse din gazele emise.

În același timp, compușii organici oxigenați de tip alcool și eteri avînd indici octanici ridicați (COR > 100), pot contribui la creșterea cifrelor octanice ale benzinelor, și pe această cale, la obținerea benzinelor antipoluante fără plumb. Cercetările și rezultatele obținute în acest domeniu la IPG și ICIPR — Ploiești, vor face obiectul unui viitor articol.

Se consideră că asemenea cercetări trebuie diversificate, în vederea încadrării atît în reglementările europene privind vehiculele și combustibilii auto, cît și pentru a se reduce efectele poluanților emiși de motoarele autovehiculelor asupra sănătății.

7. Concluzii

În cadrul lucrării se prezintă principalii poluanți care se emit în atmosferă de către automobile, efectul acestora asupra sănătății umane, legislațiile adoptate privind nivelul poluanților admiși în țările din Europa (CEE) și S.U.A. precum și mijloacele care permit limitarea concentrațiilor de noxe din gazele de evacuare ale automobilelor.

Sînt prezentate, de asemenea, pe scurt, o parte din rezultatele cercetărilor efectuate la IPG și ICITPR — Ploiești, privind combaterea poluanților din emisiile autovehiculelor, cu ajutorul combustibililor aditivați și a compușilor organici oxigenați.

Bibliografie

1. VASILESCU, C. A. ,,Combaterea produșilor poluanți emiși de motoarele autovehiculelor", Ed. Academiei, București, 1975.
2. ARAMĂ, C., APOSTOLESCU, N., și GRUNWALD, B., ,,Poluarea aerului de către motoarele cu ardere internă", Ed. Tehnică, București, 1975.
3. APOSTOLESCU, N. și SFINȚEANU, D., ,,Automobilul și combustibilii neconvenționali" Ed. Tehnică, București, 1989
4. VIALA, A., Petrole et Technique, nr. 351, 1989, p. 25.
5. BERTRAND, B. și HUBLIN, M., Petrole et Technique, nr. 351, 1989, p. 29.
6. DUTEURTRE, P., GOES, J. ș.a. Petrole et Technique nr. 351, 1989, p. 10
7. DEGOBERT, P., Rev. Inst. Fr. Petrole, 42, nr. 2. 1987, p. 255.
8. TORCK, B. și FABRIER, G., Petrole et Technique, nr. 340, 1988, p. 38.
9. BAGARRY, A., Petrole et Technique nr. 348, 1989, p. 25.
10. TIRABOSHI, V., Petrole et Technique nr. 351, 1989, p. 36.
11. ANGHELACHE, I., ș.a., ,,Carburanți aditivați pentru reducerea poluării atmosferei", — lucrări de cercetare prin contract cu producția nepublicate, 1978—1990.
12. ANGHELACHE, I., ș.a., ,,Carburanți aditivați pe bază de benzine — MTBE-alcooli", lucrări de cercetare prin contracte cu producția, nepublicate 1980—1988.
13. POPA, G. D., ș.a. ,,Carburanți aditivați pentru reducerea poluării atmosferei, lucrări nepublicate, ICITPR — Ploiești, 1972—1990.
14. VÂNTU, V., ANGHELACHE, I., ș.a., ,,Cercetarea unor aditivi pentru carburanți în vederea combaterii poluării atmosferei prin gazele de evacuare ale motoarelor cu ardere internă" lucrări de cercetare prin contract cu producția — nepublicate — 1972—1976,
15. ANGHELACHE, I., POPA, D. și BRÎNZOI, V., Rev. Chim., (București) nr. 37, 9,1986, p. 29.

Intrat în redacție: 16.V.1990

BUJOR OLTEANU

Probleme actuale în prelucrarea țițeiului

VI. Scheme complexe de prelucrare a păcurii (3)

C.Z.: 665.6

Valorificarea păcurii, în conjunctura actuală a prelucrării țițeiului și a cererilor de produse petroliere, se înscrie ca una din cele mai complexe probleme pe care le au de rezolvat rafinăriile. Procesele termice de conversie nu sînt în măsură să asigure o prelucrare eficientă și adîncirea prelucrării trebuie realizată printr-o combinare judicioasă a proceselor de separare și de conversie termo-catalitică. În articol sînt prezentate mai multe scheme complexe de prelucrare a păcurii.

The reduced crude upgrading under present crude oil processing and petroleum products demands is one of the most complex problems to be solved by refiners.
The thermal conversion processes cannot ensure an efficient processing and further processing should be achieved by a combination of separation and thermocatalytic conversion processes.
The paper shows several complex schemes of reduced crude processing.

В настоящих условиях переработки нефти и спроса на нефтепродукты освоение мазута, является одной их наиболее комплексных проблем, которые должны быть решены на НПЗ. Термические процессы конверсии не могут обеспечить соответствующий уровень переработки причем углубление переработки, должно осуществляться путём сочетания процессов выделения и термокаталитической конверсиси. В статье представлены некоторые комплексные схемы переработки мазута.

Pe plan mondial în conjunctura actuală, în care cererile de combustibili pentru motoare înregistrează creșteri, iar prețurile pentru combustibili reziduali de focare sînt în scădere, transformarea păcurii în produse distilate de calitate se înscrie ca una din cele mai importante probleme ale prelucrării țițeiului.

Procesele termice și catalitice de prelucrare a reziduurilor petroliere, prezentate în prima parte a acestui articol [1], nu au o aplicabilitate generală și în majoritatea cazurilor se aleg scheme combinate care să satisfacă cerințele specifice ale fiecărei rafinării.

La alegerea schemelor de prelucrare a păcurilor trebuie să se aibă în vedere calitatea materiilor prime, tehnologiile disponibile, valoarea produselor obținute, eforturile de investiții necesare, costurile de prelucrare etc.

În cazurile în care se prelucrează țițeiuri din import și calitatea păcurilor este variabilă, sînt recomandabile scheme care să asigure o flexibilitate sporită din punctul de vedere al prelucrabilității materiilor prime cît și în ceea ce privește adaptabilitatea la modificările previzibile ale cererilor cantitative și calitative pentru produsele petroliere.

Dr. ing. BUJOR OLTEANU, Institutul de Inginerie și Proiectare Instalații Petroliere „IPIP – Ploiești".

Din exemplele prezentate în continuare va rezulta diversitatea schemelor rezultate din combinarea diferitelor procese tehnologice.

I. Scheme de prelucrare

1. *La rafinăriile din țara noastră*

Majoritatea păcurii din țițeiurile nesulfuroase, de calitate, cum sînt țițeiurile indigene, este prelucrată prin procese de distilare sub vacuum, cocsare, reducere de viscozitate, cracare termică. Produsele distilate obținute prin distilarea sub vacuum a păcurii sînt prelucrate în instalații de cracare catalitică, în blocuri de ulei pentru producerea lubrifianților, în instalații de hidrotratare.

Reziduurile de la distilarea în vacuum a păcurii sînt folosite pentru producerea uleiurilor reziduale, bitumurilor, cocsului de petrol sau pentru prepararea combustibililor de focare.

În ceea ce privește prelucrarea păcurilor sulfuroase obținute din țițeiurile din import, în majoritatea cazurilor, sînt supuse distilării sub vacuum, fracțiunile distilate fiind supuse hidrodesulfurării și cracării catalitice.

Reziduurile de la distilarea în vacuum a păcurilor sulfuroase — cu conținuturi ridicate de asfaltene și

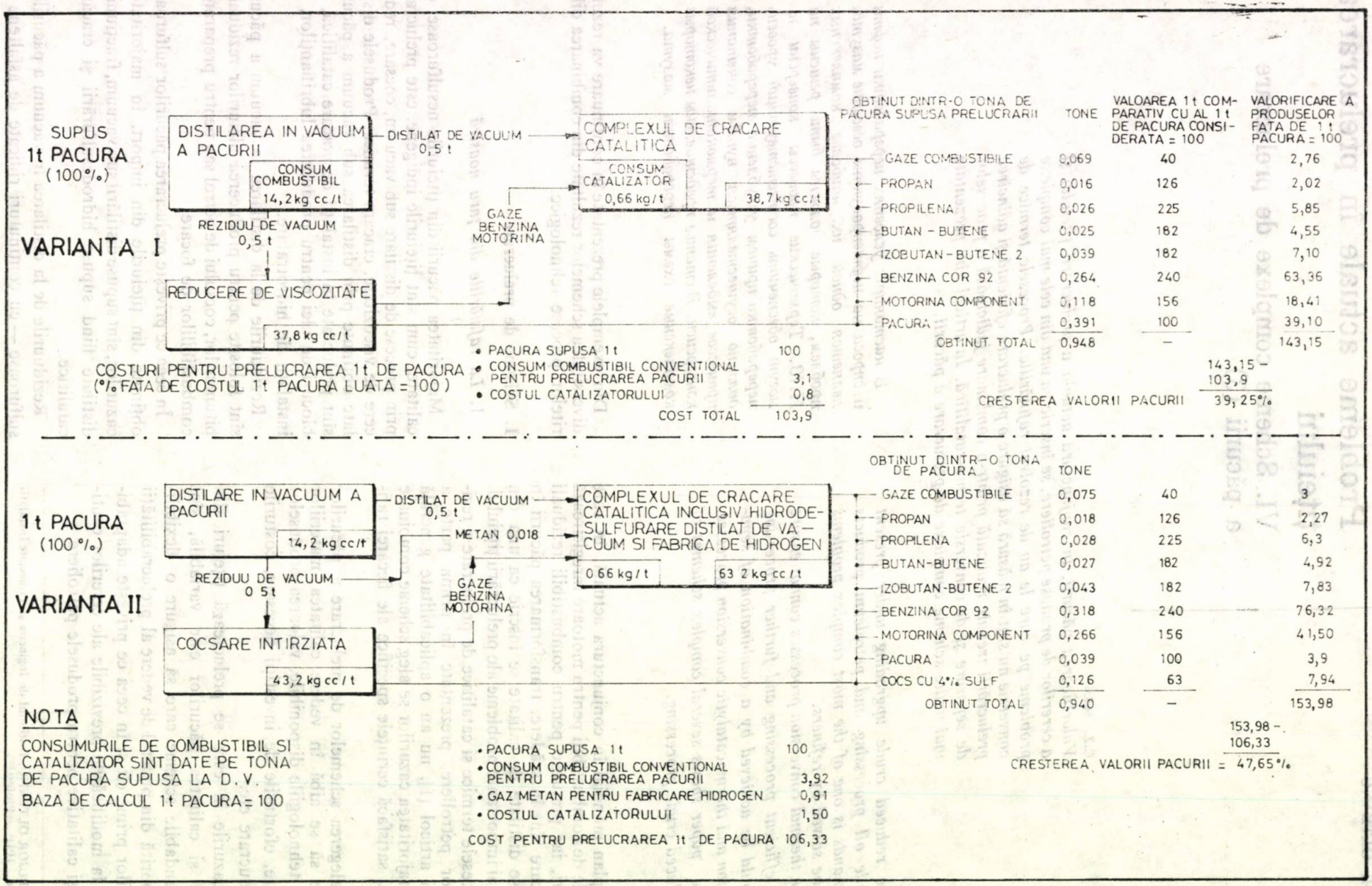


Fig. 1. Scheme de prelucrare a păcurii.

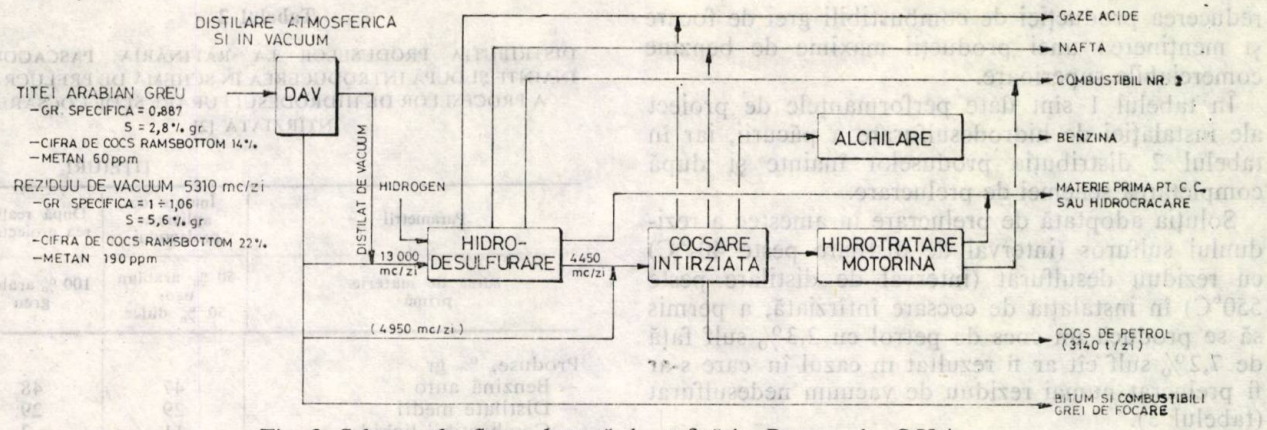


Fig. 2. Schema de flux adoptată la rafinăria Pascagoula, S.U.A. pentru prelucrarea păcurii [2].

metale — se folosesc în cantităţi importante la prepararea combustibililor de focare, necesitînd cantităţi mari de diluenţi, ceea ce face neeconomică această soluţie.

Pentru o mai bună valorificare a reziduurilor de vacuum la elaborarea schemelor de prelucrare pentru rafinăriile care prelucrează ţiţeiuri sulfuroase din import s-a analizat eficienţa introducerii proceselor de reducere a viscozităţii şi a cocsării întîrziate.

După schemele de prelucrare a păcurii prezentate în figura 1, combinarea proceselor de cocsare întîrziată şi cracare catalitică asigură un plus de valorificare de 8,4% pe tona de păcură supusă prelucrării comparativ cu cazul în care schema prevede procesul de reducere de viscozitate în locul cocsării.

Combinarea acestor procese este atractivă şi este folosită şi în alte rafinării din lume — avînd în vedere că prin cracare catalitică se obţine un spor de valorificare de circa 35 dolari pe tona de materie primă, iar prin procesele de reducere a viscozităţii şi cocsare întîziată circa 10—15 dolari pe tonă de materie primă.

În variantele de prelucrare a păcurilor sulfuroase în instalaţii de conversie termică, se obţin produse distilate cu conţinut ridicat de nesaturate care necesită o prelucrare ulterioară, în majoritate în instalaţii de hidrotratare, iar ca produse secundare reziduuri grele sulfuroase şi cocs sulfuros (în cazul instalaţiilor de cocsare).

2. *Scheme de prelucrare a păcurilor sulfuroase prin hidrodesulfurare şi cocsare întîrziată*

Firma Chevron Research Co — a adoptat schema de prelucrare a păcurii din ţiţeiul arabian greu prin introducerea proceselor de hidrodesulfurare şi cocsare întîrziată (fig. 2). Această schemă a fost realizată la rafinăria Pascagoula (S.U.A.) pentru a înlocui ţiţeiurile mai uşoare prelucrate anterior (50% Arabian uşor şi 50% Louisiana) avînd drept scop

Tabelul 1

RANDAMENTELE ŞI PERFORMANŢELE DE PROIECT OBŢINUTE PRIN PRELUCRAREA PĂCURII DIN ŢIŢEIUL ARABIAN GREU [2]

Parametrii	Păcură alimentare	Naphtha	Motorină uşoară	Motorină grea	Reziduu
Interval de distilare, °C	404°C+	C_5—176,5	176,5—343	343—550	550°C+
Randamente % volum	100	1,5	9,9	56,2	34,5
Greutate specifică	0,9874	0,7389	0,8654	0,9099	0,9792
Conţinut de sulf, % gr.	4,4	0,02	0,03	0,13	1,1
Azot, p.p.m	2 850	20	200	400	2 800
Nichel + vanadiu, p.p.m.	115	—	—	—	90
Carbon Conradson, %	13	—	—	0,15	15
Viscozitate cst la 98,8°C	105	—	1,5	10	2 700

Consum de hidrogen 160 m³/m³ materie primă.

reducerea producției de combustibili grei de focare și menținerea unei producții maxime de benzine comerciabile superioare.

În tabelul 1 sînt date performanțele de proiect ale instalației de hidrodesulfurare a păcurii, iar în tabelul 2 distribuția produselor înainte și după completarea schemei de prelucrare.

Soluția adoptată de prelucrare în amestec a reziduului sulfuros (interval de distilare peste 404°C) cu reziduu desulfurat (interval de distilare peste 550°C) în instalația de cocsare întîrziată, a permis să se producă un cocs de petrol cu 2,3% sulf față de 7,2% sulf cît ar fi rezultat în cazul în care s-ar fi prelucrat numai reziduu de vacuum nedesulfurat (tabelul 3).

O parte din reziduu de vacuum hidrodesulfurat poate fi prelucrat în amestec cu distilat de vacuum în instalația de cracare catalitică. În tabelul 4 sînt date performanțele ce se obțin la cracarea catalitică prin folosirea a 15% reziduu de vacuum desulfurat în amestec cu distilatul de vacuum, comparativ cu randamentele ce se obțin în cazul în care materia primă este numai distilat de vacuum [2].

3. *Scheme de prelucrare prin combinarea proceselor de extracție, conversie termocatalitică și hidrogenare*

Maximalizarea cantităților de materii prime destinate cracării catalitice este posibilă prin completarea schemelor tradiționale, care cuprind procesele de distilare în vacuum și de cracare catalitică, cu procese de extracție cu solvenți și de hidrodesulfurare.

În figura 3 se prezintă efectele ce se pot obține prin introducerea proceselor de extracție și hidrodesulfurare față de schemele tradiționale de prelucrare a păcurii [3].

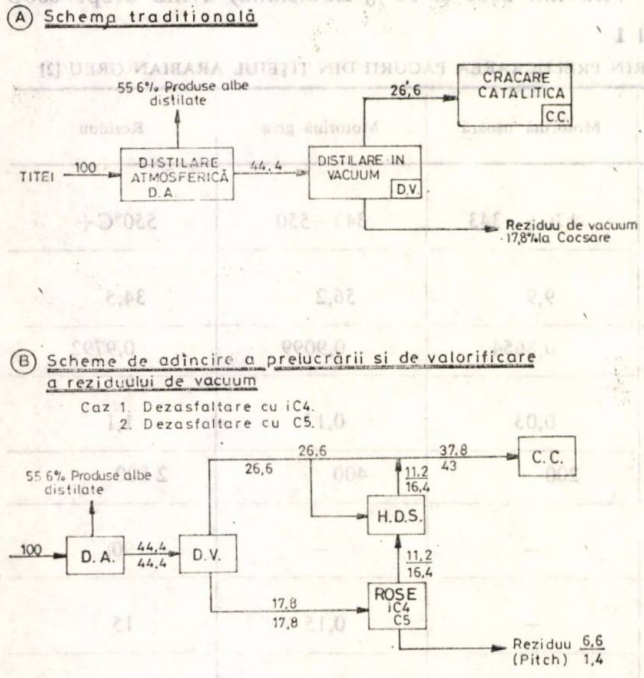


Fig. 3. Variantă de reducere a producției de reziduu de vacuum și de creștere a materiilor prime pentru cracare catalitică [3].

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR LA RAFINĂRIA PASCAGOULA ÎNAINTE ȘI DUPĂ INTRODUCEREA ÎN SCHEMA DE PRELUCRARE A PROCESELOR DE HIDRODESULFURARE ȘI DE COCSARE ÎNTÎRZIATĂ [2]

Parametrii	ȚIȚEIURI: Înainte de aplicarea proiectului	După realizarea proiectului
sursa de materie primă	50 % arabian ușor 50 % dulce	100 % arabian greu
Produse, % gr		
— Benzină auto	47	48
— Distilate medii	29	29
— Combustibil lichid	11	3
— Cocs	0	5
— Alte produse	13	15
Total, % gr	100	100

Tabelul 3

EFECTUL HIDRODESULFURĂRII REZIDUULUI PETROLIER DIN ȚIȚEI ARABIAN GREU ASUPRA RANDAMENTULUI ȘI A CALITĂȚII COCSULUI — OBȚINUT PRIN COCSARE [2]

Parametrii	Materii prime supuse cocsării întîrziate: reziduu de vacuum din țiței arabian greu	reziduu de vacuum hidrodesulfurat 551°C+
Materie primă Cifra de cocs Conradson, % gr.	20	15
Sulf, % gr	5,2	1,1
Randament de cocs, % gr. față de materia primă	34	23
Conținut de sulf în cocsul obținut, % gr.	7,2	2,3

Tabelul 4

PERFORMANȚELE CE SE OBȚIN LA CRACAREA CATALITICĂ FLUID, DIN DISTILAT DE VACUUM ȘI DIN AMESTEC DE REZIDUU ȘI DISTILAT DE VACUUM [2]

Caracteristici		
Reziduu de vacuum în alimentarea cracării catalitice, %	0,0	15
Proprietățile materiei prime		
— Greutate specifică	0,8740	0,9065
— Cifra de cocs Ramsbottom, % gr	0,35	1,0
Randamente		
C_2 și mai ușoare, % gr	1,7	2,5
C_3—C_4, % vol	24,9	26,2
Benzină, % vol	67,7	63,4
Motorină ușoară, % vol	24,9	25,5
Cocs, % gr	4,1	4,3

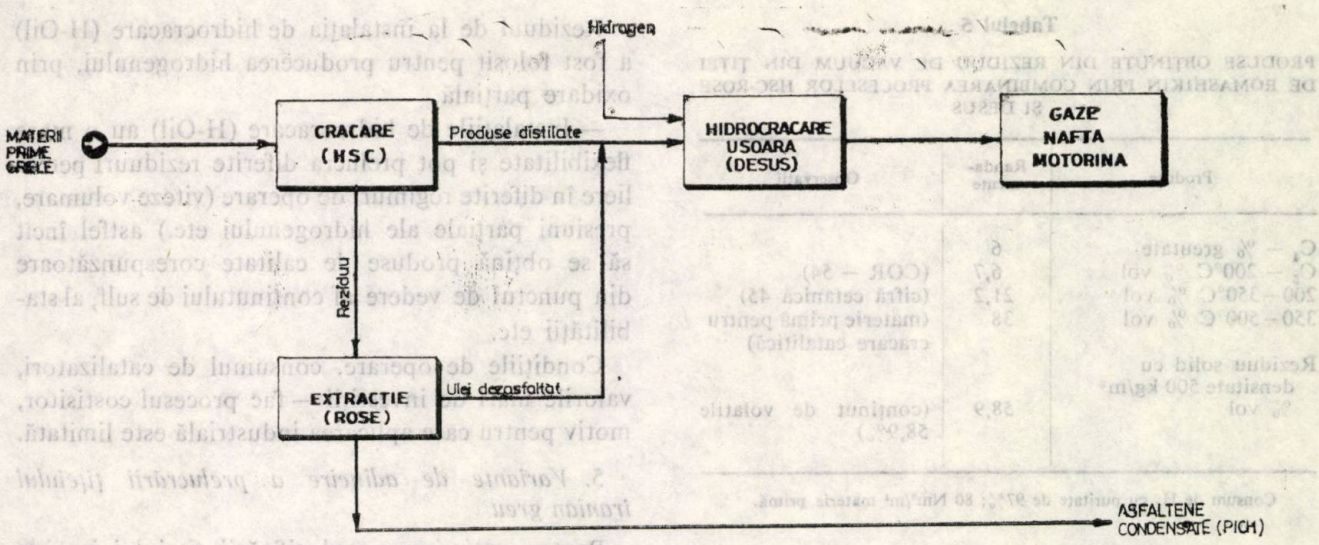


Fig. 4. Combinarea proceselor de conversie ridicată (HSC) cu procesele de dezasfaltare a reziduului (ROSE) şi hidrocracare uşoară (DESUS) la rafinăria Schwedt din Germania

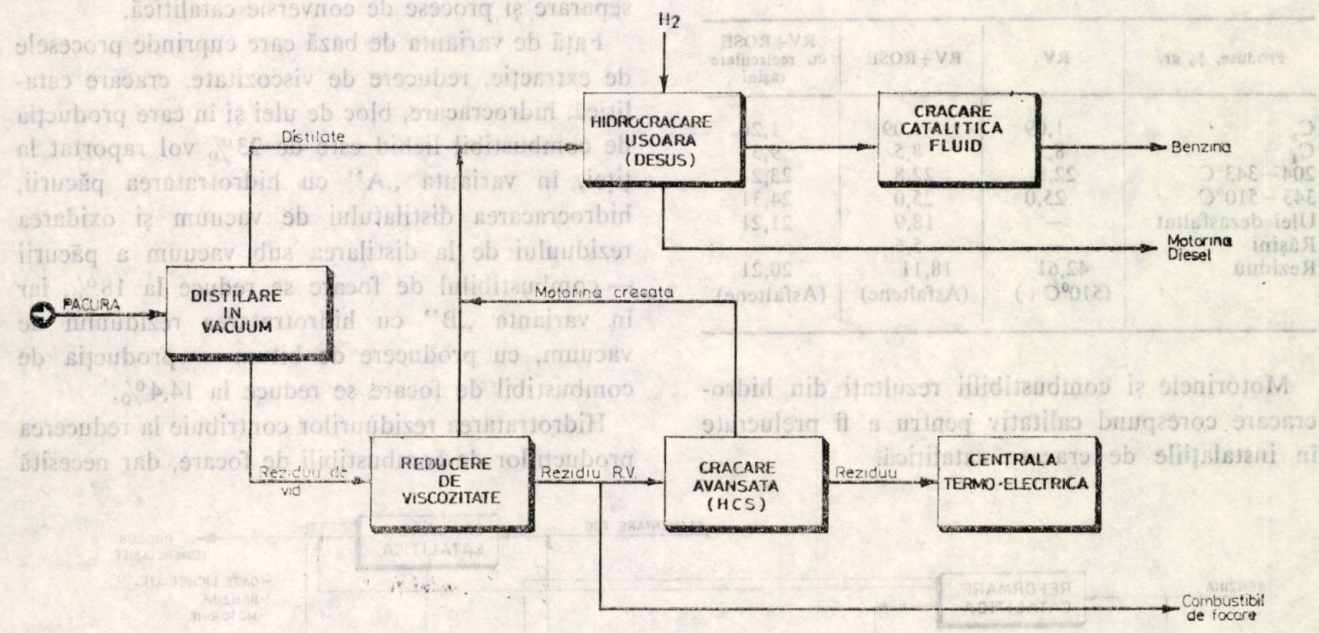


Fig. 5. Schema de prelucrare a păcurii la rafinăria Schwedt din Germania

La rafinăria Schwedt Germania s-a realizat o schemă de adîncire a prelucrării prin combinarea proceselor de cracare (HSC), extracţie şi hidrocracare uşoară (fig. 4). Schema combinată de flux de prelucrare a păcurii la rafinăria Schwedt Germania este prezentată în figura 5 [4].

În tabelele 5 şi 6 sînt date performanţele obţinute prin combinarea proceselor HSC-ROSE şi DESUS la rafinăria Schwedt [5, 6].

4. *Schema de adîncirea prelucrării ţiţeiului prin integrarea proceselor de hidrocracare (H-OIL), gazeificare şi reducerea de viscozitate*

Pentru modernizarea rafinăriei Covent din Louisiana (S.U.A.) firma Texaco a ales procesul „H-Oil" combinat cu gazeificarea pentru prelucrarea reziduului de vacuum.

În figura 6 se prezintă modul de integrare a procesului „H-Oil" în rafinăria Covent din Louisiana [7].

Din reziduul de vacuum supus hidrocracării (538°C+) la o conversie de 60% se obţin 107—108% vol produse lichide; benzină uşoară, benzină medie (materie primă pentru reformare catalitică), motorină Diesel (indice Diesel 42—45) motorină. şi combustibil. Se realizează un grad de desulfurare cuprins între 77—83% şi un grad de denitrificare de circa 40% gr [7].

Tabelul 5

PRODUSE OBȚINUTE DIN REZIDUU DE VACUUM DIN ȚIȚEI DE ROMASHIKIN PRIN COMBINAREA PROCESELOR HSC-ROSE ȘI DESUS

Produse	Randamente	Observații
C_4 – % greutate	6	
C_5 – 200°C % vol	6,7	(COR – 54)
200–350°C % vol	21,2	(cifră cetanică 45)
350–500°C % vol	38	(materie primă pentru cracare catalitică)
Reziduu solid cu densitate 500 kg/m³ % vol	58,9	(conținut de volatile 58,9%)

Consum de H_2 cu puritate de 97%; 80 Nm³/m³ materie primă.

Tabelul 6

RANDAMENTE CE SE OBȚIN DIN INSTALAȚIILE DE REDUCERE VISCOZITATE ȘI RV+ROSE (MATERIE PRIMĂ — COLD LAKE CANADA, CU DENSITATE DE 0,994)

Produse, % gr.	RV	RV+ROSE	RV+ROSE cu recirculare rășini
C_3	1,09	1,09	1,26
C_4	8,5	8,5	9,3
204–343°C	22,8	22,8	23,21
343–510°C	25,0	25,0	24,31
Ulei dezasfaltat	—	18,9	21,21
Rășini	—	5,6	—
Reziduu	42,61 (510°C+)	18,11 (Asfaltene)	20,21 (Asfaltene)

Motorinele și combustibilii rezultați din hidrocracare corespund calitativ pentru a fi prelucrate în instalațiile de cracare catalitică.

Reziduul de la instalația de hidrocracare (H-Oil) a fost folosit pentru producerea hidrogenului, prin oxidare parțială.

— Instalațiile de hidrocracare (H-Oil) au o mare flexibilitate și pot prelucra diferite reziduuri petroliere în diferite regimuri de operare (viteze volumare, presiuni parțiale ale hidrogenului etc.) astfel încît să se obțină produse de calitate corespunzătoare din punctul de vedere al conținutului de sulf, al stabilității etc.

Condițiile de operare, consumul de catalizatori, valorile mari de investiții — fac procesul costisitor, motiv pentru care aplicarea industrială este limitată.

5. Variante de adîncire a prelucrării țițeiului iranian greu

Pentru optimizarea valorificării țițeiului iranian greu, au fost elaborate mai multe scheme complexe prezentate în figura 7.

În toate variantele sînt prevăzute procese de separare și procese de conversie catalitică.

Față de varianta de bază care cuprinde procesele de extracție, reducere de viscozitate, cracare catalitică, hidrocracare, bloc de ulei și în care producția de combustibil lichid este de 23% vol raportat la țiței, în varianta „A" cu hidrotratarea păcurii, hidrocracarea distilatului de vacuum și oxidarea reziduului de la distilarea sub vacuum a păcurii — combustibilul de focare se reduce la 18%, iar în varianta „B" cu hidrotratarea reziduului de vacuum, cu producere de bitum — producția de combustibil de focare se reduce la 14,4%.

Hidrotratarea reziduurilor contribuie la reducerea producțiilor de combustibili de focare, dar necesită

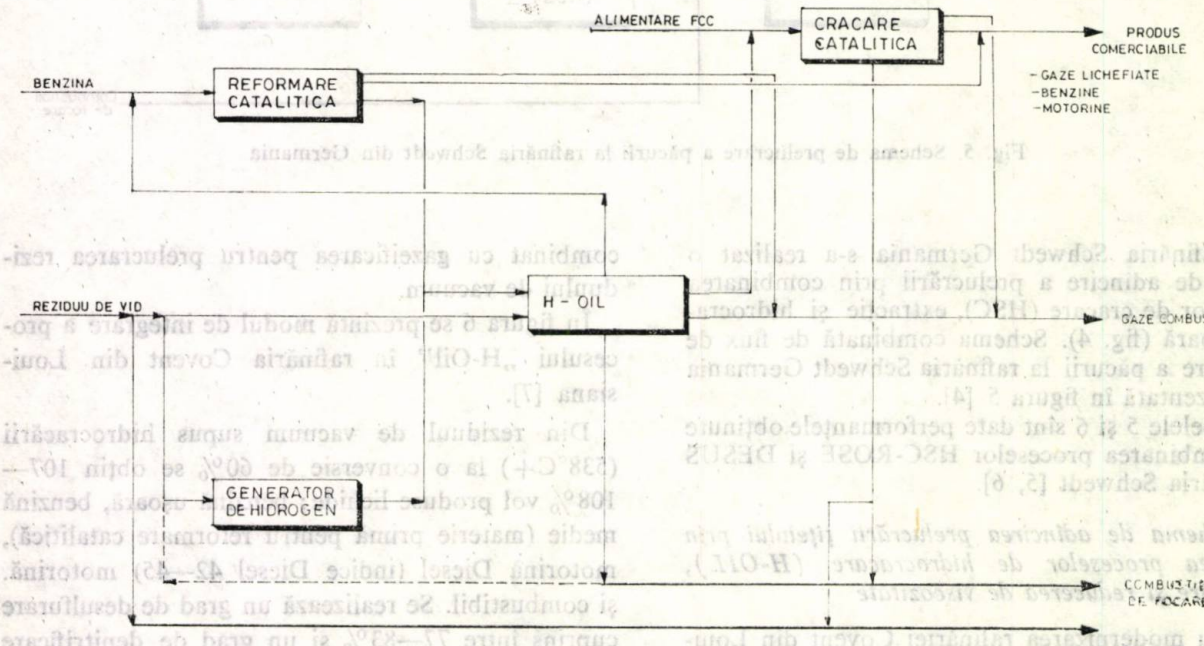


Fig. 6. Integrarea procesului H-Oil în rafinăria Texaco.

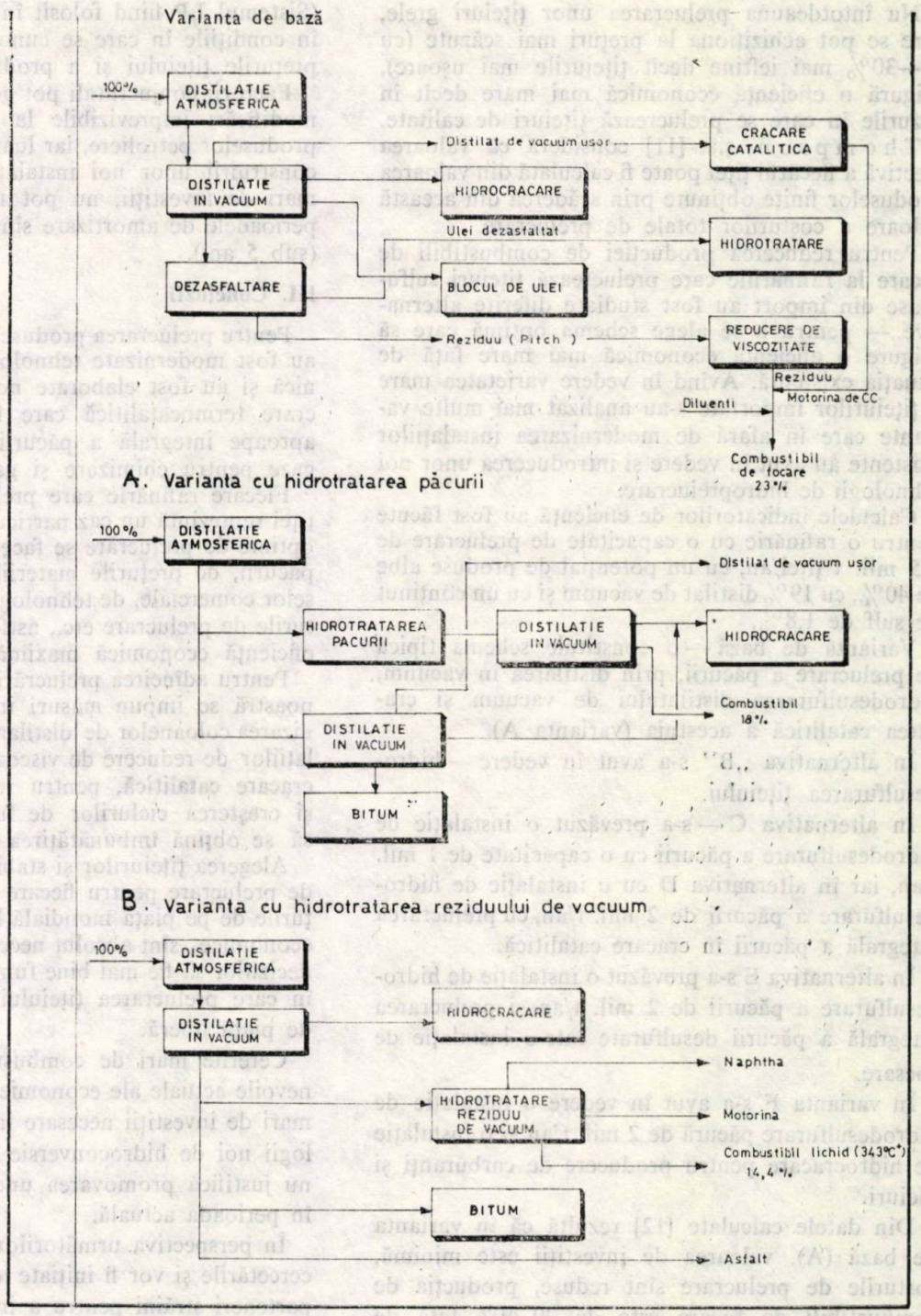


Fig. 7. Varianta de adîncire a prelucrării ţiţeiului iranian greu.

eforturi de investiţii considerabil mai mari decît în cazul hidrodesulfurării produselor distilate.

II. Consideraţii tehnico-economice asupra schemelor complexe de prelucrare a păcurii

Alegerea schemelor optime pentru prelucrarea păcurilor este nemijlocit condiţionată de asigurarea eficienţei economice.

Disponibilitatea redusă a ţiţeiurilor uşoare şi inconstanţa în calitatea ţiţeiurilor ce se pot achiziţiona, stimulează interesul pentru introducerea a noi tehnologii care să asigure creşterea flexibilităţii în operarea rafinăriilor.

Combinarea proceselor tehnologice industrializate pentru prelucrarea produselor petroliere reziduale fac posibilă adîncirea prelucrării ţiţeiului, astfel încît nivelul produselor petroliere prelucrate, să atingă 95% [8].

Studiile şi analizele economice efectuate pentru prelucrarea diferitelor tipuri de ţiţei şi reziduuri petroliere [9, 10 şi 11] au pus în evidenţă faptul că pe măsura adîncirii prelucrării şi a introducerii în schemele de prelucrare a unor procese termo-catalitice valorile de investiţii, costurile de prelucrare şi cheltuielile cu întreţinerea cresc.

Nu întotdeauna prelucrarea unor ţiţeiuri grele, care se pot achiziţiona la preţuri mai scăzute (cu 25—30% mai ieftine decît ţiţeiurile mai uşoare), asigură o eficienţă economică mai mare decît în cazurile în care se prelucrează ţiţeiuri de calitate.

Thompson ş.a. [11] consideră că valoarea efectivă a fiecărui ţiţei poate fi calculată din valoarea produselor finite obţinute prin scăderea din această valoare a costurilor totale de prelucrare.

Pentru reducerea producţiei de combustibili de focare la rafinăriile care prelucrează ţiţeiuri sulfuroase din import au fost studiate diferite alternative — pentru a se alege schema optimă care să asigure o eficienţă economică mai mare faţă de situaţia existentă. Avînd în vedere varietatea mare a ţiţeiurilor importate s-au analizat mai multe variante care în afară de modernizarea instalaţiilor existente au avut în vedere şi introducerea unor noi tehnologii de hidroprelucrare.

Calculele indicatorilor de eficienţă au fost făcute pentru o rafinărie cu o capacitate de prelucrare de 3,5 mil. t ţiţei/an, cu un potenţial de produse albe de 40%, cu 19% distilat de vacuum şi cu un conţinut de sulf de 1,8%.

Varianta de bază — o constituie schema tipică de prelucrare a păcurii, prin distilarea în vacuum, hidrodesulfurarea distilatului de vacuum şi cracarea catalitică a acestuia (varianta A).

În alternativa „B" s-a avut în vedere — hidrodesulfurarea ţiţeiului.

În alternativa C — s-a prevăzut o instalaţie de hidrodesulfurare a păcurii cu o capacitate de 1 mil. t/an, iar în alternativa D cu o instalaţie de hidrodesulfurare a păcurii de 2 mil. t/an, cu prelucrarea integrală a păcurii în cracare catalitică.

În alternativa E s-a prevăzut o instalaţie de hidrodesulfurare a păcurii de 2 mil. t/an şi prelucrarea integrală a păcurii desulfurate într-o instalaţie de cocsare.

În varianta F s-a avut în vedere o instalaţie de hidrodesulfurare păcură de 2 mil. t/an şi o instalaţie de hidrocracare pentru producere de carburanţi şi uleiuri.

Din datele calculate [12] rezultă că în varianta de bază (A), valoarea de investiţii este minimă, costurile de prelucrare sînt reduse, producţia de combustibili de focare este de 29,29% faţă de ţiţeiul prelucrat.

În cazul „B" investiţia specifică, faţă de cazul de bază, creşte cu 70%, costurile de prelucrare se majorează de 2,7 ori în timp ce valorificarea creşte cu numai 6%.

Cazurile C, D, E şi F duc la creşterea valorificării tonei de ţiţei supuse prelucrării cu 9—10% în condiţiile în care investiţia specifică creşte între 70 şi 97%, iar costurile de prelucrare cresc faţă de alternativa de bază între 1,5 şi 2,2 ori.

Pentru stabilirea configuraţiilor optime a schemelor de prelucrare, se folosesc programe de calcul, (Sistemul LP fiind folosit în majoritatea cazurilor) în condiţiile în care se cunoaşte calitatea ţiţeiului, preţurile ţiţeiului şi a produselor finite obţinute.

Factorii conjuncturali pot genera în următorii ani, modificări imprevizibile la preţurile ţiţeiurilor şi produselor petroliere, iar luarea unor decizii asupra construirii unor noi instalaţii ce necesită fonduri mari de investiţii, nu pot fi adoptate decît dacă perioadele de amortizare sînt economic acceptabile (sub 5 ani).

III. Concluzii

Pentru prelucrarea produselor petroliere reziduale, au fost modernizate tehnologiile de conversie tehnică şi au fost elaborate noi tehnologii de prelucrare termocatalitică care fac posibilă conversia aproape integrală a păcurii în produse distilate, gaze pentru chimizare şi gaze combustibile.

Fiecare rafinărie care prelucrează un alt tip de ţiţei reprezintă un caz particular şi alegerea schemei optime de prelucrare se face în funcţie de calitatea păcurii, de preţurile materiilor prime şi al produselor comerciale, de tehnologiile disponibile, de costurile de prelucrare etc., astfel încît să se asigure o eficienţă economică maximă.

Pentru adîncirea prelucrării la rafinăriile din ţara noastră se impun măsuri imediate pentru modernizarea coloanelor de distilare în vacuum, a instalaţiilor de reducere de viscozitate, a instalaţiilor de cracare catalitică, pentru reducerea consumurilor şi creşterea ciclurilor de funcţionare astfel încît să se obţină îmbunătăţirea performanţelor.

Alegerea ţiţeiurilor şi stabilirea schemelor optime de prelucrare pentru fiecare rafinărie, folosind preţurile de pe piaţa mondială la efectuarea calculelor economice, sînt absolut necesare pentru ca luarea deciziilor să fie mai bine fundamentată în condiţiile în care prelucrarea ţiţeiului va trece la condiţiile de piaţă liberă.

Cererile mari de combustibili de focare pentru nevoile actuale ale economiei naţionale şi eforturile mari de investiţii necesare introducerii unor tehnologii noi de hidroconversie a produselor reziduale nu justifică promovarea unor investiţii importante în perioada actuală.

În perspectiva următorilor ani, vor fi continuate cercetările şi vor fi iniţiate acţiuni de cooperare cu parteneri străini pentru a introduce noi tehnologii care să asigure o eficienţă economică mai mare, pentru a stimula rafinăriile în realizarea unor noi investiţii — pe linia adîncirii prelucrării.

Cercetătorii şi proiectanţii care au aniversat de curînd 40 de ani de activitate de cercetare şi proiectare în domeniul prelucrării ţiţeiului vor continua în mod susţinut lucrările de modernizare a instalaţiilor şi de realizare a noi tehnologii pentru creşterea competitivităţii rafinăriilor noastre şi continuarea tradiţiilor acestei ramuri, care situează ţara noastră pe primele locuri din lume.

Bibliografia la p. 26.

GHEORGHE NEDELCU
IOAN V. NICOLESCU

Oxidehidrogenarea *n*-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu

II. Influenţa condiţiilor de reacţie asupra activităţii catalizatorului $MgO.\ 2\,Fe_2O_3$

C.Z.: 66.094.1:547.313.4:66.097.3

S-a studiat activitatea catalitică a sistemului $MgO \cdot 2\ Fe_2O_3$ în reacţia de oxidehidrogenare a n-butenelor la butadienă în raport cu: natura agentului de reducere; temperatura şi timpul de reducere; timpul de contact; raportul molar n-butene: abur; timpul necesar atingerii stării staţionare în activitatea catalitică a catalizatorului. Studiile efectuate au condus la stabilirea condiţiilor optime de operare în reacţia de oxidehidrogenare a n-butenelor la butadienă, cînd activitatea catalitică a sistemului $MgO \cdot 2\ Fe_2O_3$ are valoarea maximă.

The catalytic activity of the $MgO \cdot 2\ Fe_2O_3$ system in the oxidehydrogenation reaction of the n-butenes to butadiene was studied in relation to: the nature of the reducing agent; the temperature and the reduction time; the contact time; the n-butene: oxygen: steam molar ratio; the time necessary for reaching the steady state in the catalytic activity of the catalyst. The optimal operation conditions for the oxidedydrogenation reaction of the n-butenes to butadiene were established, when the catalytic activity of the $MgO \cdot 2\ Fe_2O_3$ system is to the utmost.

Была исследована каталитическая активность системы $MgO \cdot 2Fe_2O_3$ в реакции оксидегидрирования н-бутенов в бутадиен в зависимости от природы восстановителя, температуры и времени восстановления, срока контакта, молярного отношения н-бутенов-кислорода- пары, периода, необходимого для достижения стационарного состояния в каталитической активности катализатора. Проводимые исследования приводили к определению оптимальных условий работы в реакции оксидегидрирования н-бутенов в бутадиен, когда каталитическая активность системы $MgO \cdot 2Fe_2O_3$ имеет максимальное значение.

Catalizatorii utilizaţi în procesul de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă sînt compuşi oxidici, în care unul dintre metalele componente are o stare de polioxidare, adică are cel puţin două stări de oxidare în afară de starea zero.

Printre aceste metale se pot număra: Fe, Cr, Mn, Ti, Sn, Sb etc. ale căror oxizi se pot folosi fie singulari fie în amestec.

În afară de metalul în stare de polioxidare, catalizatorii pentru oxidehidrogenare conţin unul sau mai multe metale în stare de monooxidare ca de exemplu: Mg, Al, Zn, Cd, Ba etc.

În procesul de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă sînt utilizaţi frecvent catalizatori care conţin Fe predominant în starea de valentă $\div 3$ şi cel puţin un alt element metalic [1—8].

Procedeul nou, de oxidehidrogenare a *n*-butenelor, care s-a impus în ultimul timp, utilizează în proces drept acceptor de hidrogen oxigenul, reacţia desfăşurîndu-se astfel:

Utilizarea în proces a oxigenului, drept acceptor de hidrogen, deplasează mult echilibrul de abţinere a butadienei, aşa încît reacţia se produce fără a fi determinată de condiţiile de echilibru.

$$C_4H_8 + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_4H_6 + H_2O;\ \Delta H = -130\ kJ/mol$$

Oxigenul poate fi utilizat sub formă de oxigen pur, oxigen diluat cu diverşi diluanţi, aer, aer îmbogăţit.

Amestecul de reacţie conţine pe lîngă butene şi aer şi o anumită cantitate de vapori de apă(abur). Funcţiile aburului sînt multiple, el fiind utilizat nu numai ca diluant. Prezenţa lui nu produce numai scăderea presiunii parţiale a butenelor ci în acelaşi timp el preia căldura degajată din reacţie, asigurînd astfel realizarea unui regim termic corespunzător. În acelaşi timp, prezenţa aburului în amestecul iniţial de reacţie, evită oxidarea în profunzime a catalizatorului.

Catalizatorii de tip feritic utilizaţi în reacţia de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă sînt de obicei activaţi prin reducerea lor cu un agent reducător, ca de exemplu: hidrogen, hidrocarbură gazoasă, oxid de carbon, cu sau fără diluant.

Activitatea catalitică ridicată a catalizatorilor feritici este asigurată, în afara compoziţiei chimice

şi de: raportul molar optim dintre cele trei componente — butene : aer : abur —, structurile active din masa de catalizator care se formează în procesul de tratament termic şi de activare prin reducere cu ajutorul agentului reducător etc.

Un rol important în obţinerea performanţei optime a catalizatorului în reacţia de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă îl constituie stabilirea naturii interacţiunilor mediului de reacţie cu suprafaţa catalizatorului, interacţiuni care duc la schimbarea naturii energetice a suprafeţei catalizatorului [9—16].

În lucrare se studiază influenţa unor factori experimentali asupra activităţii catalitice, în reacţia de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă, a sistemului catalitic MgO.2 Fe_2O_3.

I. Partea experimentală. Rezultate şi discuţii

Într-o lucrare anterioară [17] s-a arătat că activitatea catalitică în sistemul MgO·*n* Fe_2O_3 este maximă în cazul în care $n = 2$, la temperatura de reacţie de 480°C, cînd randamentul în butadienă este de 67,00%.

Se cunoaşte, din practica preparării şi exploatării catalizatorilor solizi, importanţa determinării timpului şi a condiţiilor de temperatură şi de mediu necesare intrării catalizatorului în „regimul" normal de lucru. Această expresie convenţională exprimă de fapt condiţiile de „activare" a catalizatorului, perioadă cînd se formează structurile energetic active ale suprafeţei catalizatorului.

În acest scop s-a studiat activitatea catalizatorului Mg.O 2 Fe_2O_3 în raport cu:

— natura agentului de reducere;

— temperatura şi timpul de reducere;

— compoziţia mediului de reacţie: butene : oxigen : (aer) : abur.

1. *Influenţa naturii agentului reducător asupra activităţii catalizatorului*

Testele de activitate s-au efectuat pentru catalizatorul MgO.2 Fe_2O_3 după reducere cu hidrogen, metan şi butene la un debit de 50 cm³/min/5 cm³ catalizator, la 500°C timp de 90, 120 şi respectiv 180 min., la $V_g = 600\ h^{-1}$ (calculată per butene) şi la raport molar butene : oxigen : abur de 1 : 0,9 : 15.

Rezultatele obţinute în urma testării catalizatorului într-o instalaţie de laborator sînt redate în tabelul 1.

Datele prezentate în tabelul 1 duc la concluzia că agentul optim de reducere a catalizatorului, ferita de magneziu, este hidrogenul. Catalizatorul redus cu metan şi cu butene are o activitate catalitică sensibil inferioară. Se remarcă faptul că, în cazul în care catalizatorul nu este redus, activitatea catalitică este foarte mică. Randamentul în butadienă este maxim, pentru toate cazurile, la temperatura de reacţie de 480°C, el crescînd cu creşterea caracterului reducător al agentului astfel: hidrogen > metan > *n*-butene.

Pe baza rezultatelor obţinute se poate aprecia că reducerea cu hidrogen a catalizatorului asigură formarea structurilor active (centri catalitici activi)

Tabelul 1

ACTIVITATEA CATALIZATORULUI MgO. 2 Fe_2O_3 ÎN FUNCŢIE DE NATURA AGENTULUI DE REDUCERE (TEMPERATURA DE REDUCERE = 500°C).

Agent de reducere	Timp de reducere, min.	Temp. de reacţie, °C	*C*, % g	*S*, % g	*R*, % g
Catalizator neactivat (oxidat)	—	400	20,49	85,40	17,49
	—	440	29,96	84,34	25,26
	—	480	34,48	84,80	29,23
	—	500	24,90	78,84	19,63
	—	540	24,87	71,33	17,73
Hidrogen	60	400	67,03	90,37	60,57
	60	440	70,60	90,34	63,78
	60	480	74,18	90,30	66,98
	60	500	71,30	89,04	63,48
	60	540	69,50	88,44	61,46
Metan	120	400	62,62	87,35	54,69
	120	440	70,27	86,80	60,99
	120	480	72,92	86,12	62,79
	120	500	67,66	85,72	57,99
	120	540	64,72	83,82	54,25
Butene	180	400	59,51	86,89	51,70
	180	440	68,75	85,87	59,03
	180	480	69,43	85,85	59,60
	180	500	63,71	84,85	54,05
	180	540	59,83	82,60	49,41

C = conversie totală *n* — butene; *R* = randament în butadienă; *S* = selectivitate în butadienă.

într-o concentraţie mai mare comparativ cu reducerea în metan şi respectiv în butene.

2. *Stabilirea temperaturii optime de activare (reducere) a catalizatorului*

În vederea stabilirii temperaturii optime de activare prin reducere a catalizatorului MgO.2 Fe_2O_3, acesta a fost redus cu hidrogen, metan şi *n*-butene la un debit de 50 cm³/min./5 cm³ catalizator, la temperatura de 300, 500 şi 700°C timp de 60, 120 şi respectiv 180 min. Rezultatele obţinute în urma testării catalizatorului în condiţiile optime de reacţie, redate în tabelele 2, 3, şi 4, duc la următoarele concluzii:

— pentru toţi agenţii de reducere există o temperatură optimă, anume 500°C, care asigură formarea structurilor active ale catalizatorului;

— temperaturi mai mari (700°C) sau mai mici (300°C) de 500°C sînt defavorabile procesului;

— la temperatura optimă de reacţie, de 480°C, pentru condiţia optimă de activare a catalizatorului, între valoarea randamentului în butadienă a catalizatorului activat şi a catalizatorului neactivat (tabelul 1) sînt deosebiri esenţiale.

3. *Stabilirea timpului optim de activare (reducere)*

În vederea stabilirii timpului optim de activare prin reducere a catalizatorului MgO.2 Fe_2O_3, catalizatorul a fost redus la 500°C cu un debit de 50 cm³/min/ 5 cm³ catalizator astfel:

— cu hidrogen timp de 5, 15, 30, 60, 120 şi 150 min;

Tabelul 2

ACTIVITATEA CATALIZATORULUI MgO. 2 Fe_2O_3 ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE ACTIVARE (REDUCERE) AGENT DE ACTIVARE HIDROGEN, TIMP DE ACTIVARE — 60 min.

Temp. de activare, °C	Temp. de reacție, °C	C, % g	S, % g	R, % g
300	400	61,24	87,13	53,35
	440	64,54	86,84	56,04
	480	58,54	84,55	49,49
	500	55,64	83,55	46,48
	540	54,36	81,84	44,48
500	400	67,03	90,37	60,57
	440	70,60	90,34	63,78
	480	74,18	90,30	66,98
	500	71,30	89,04	63,48
	540	69,50	88,44	61,46
700	400	52,53	90,90	47,74
	440	58,66	90,50	53,08
	480	64,26	89,91	57,78
	500	64,25	89,80	57,70
	540	62,82	87,58	55,01

Tabelul 3

ACTIVITATEA CATALIZATORULUI MgO·2 Fe_2O_3 ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE ACTIVARE (REDUCERE) AGENT DE REDUCERE — METAN TIMP DE REDUCERE — 120 min.

Temp. de activare, °C	Temp. de reacție, °C	C % g	S % g	R % g
300	400	60,00	87,00	50,20
	440	64,57	86,92	56,12
	480	67,73	86,00	58,25
	500	63,21	85,10	53,80
	540	59,40	82,91	49,25
500	400	62,62	87,35	54,69
	440	70,27	86,80	60,99
	480	72,92	86,12	62,79
	500	67,66	85,72	57,99
	540	64,72	83,82	54,25
700	400	55,32	87,30	48,30
	440	61,31	86,75	53,19
	480	63,64	86,09	54,79
	500	57,51	85,60	49,23
	540	52,97	83,29	44,12

— cu metan timp de 60, 90, 120, 150 și 180 min.;

— cu butene timp de 15, 30, 60 120, 180 și 300 min.

Rezultatele obținute în urma testării catalizatorilor redate în figurile 1, 2 și 3 duc la concluzia că timpul de activare prin reducere a catalizatorului MgO.2 Fe_2O_3, la 500°C, este de 60 min. pentru hidrogen, 120 min. pentru metan și 180 min. pentru butene, timp în care sînt asigurate condițiile de formare a structurilor active ale catalizatorului care-i asigură activitatea catalitică maximă.

Tabelul 4

ACTIVITATEA CATALIZATORULUI MgO.2 Fe_2O_3 ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE ACTIVARE (REDUCERE) AGENT DE REDUCERE — *n* — BUTENE; TIMP DE REDUCERE — 180 min.

Temp. de activare, °C	Temp. de reacție, °C	C, % g	S, % g	R, % g
300	400	39,31	85,00	33,42
	440	54,19	84,32	45,70
	480	57,70	83,74	48,32
	500	56,95	81,20	40,25
	540	50,27	79,80	40,12
500	400	59,51	86,89	51,70
	440	68,75	85,87	59,03
	480	69,43	85,85	59,60
	500	63,71	84,85	54,05
	540	59,83	82,60	49,41
700	400	54,36	87,01	47,30
	440	62,82	86,14	54,12
	480	62,86	85,90	54,00
	500	61,11	84,19	51,45
	540	59,93	83,42	50,00

4. *Stabilirea timpului de intrare în regim staționar al catalizatorului*

În cadrul cercetărilor noastre s-a stabilit și un alt aspect important pentru practica procesului și anume, timpul de intrare în regim optim de activitate a catalizatorului MgO.2 Fe_2O_3, adică, timpul în care catalizatorul atinge activitatea catalitică maximă și constantă. Timpul zero s-a considerat momentul în care începe alimentarea reactorului cu amestecul reactant (butene : aer : abur) la raportul molar optim. Determinările s-au făcut în următoarele condiții: după activarea prin reducere a catalizatorului cu hidrogen la 500°C timp de 60 min., s-a început alimentarea reactorului cu amestecul reactant și după atingerea temperaturii optime de reacție de 480°C, s-a analizat cromatografic amestecul de reacție obținut din 15 în 15 min. pînă cînd distribuția produșilor de reacție a rămas constantă. Testul de reacție efectuat în aceste condiții a dus la rezultatele prezentate în figura 4, rezultate care indică faptul că pentru catalizatorul feritic, MgO.2 Fe_2O_3, performanța maximă și constantă — deci starea staționară a activității — se obține după aproximativ 90 min. de la începerea alimentării reactorului.

5. *Influența timpului de contact și a raportului molar butene : oxigen : abur asupra activității catalizatorului MgO.2 Fe_2O_3.*

La realizarea condițiilor optime ale reacției de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă, trebuie considerat conceptul, că starea activă a catalizatorului, trebuie integrată în ansamblul factorilor care definesc geometria suprafeței.

Acest deziderat obligă să se determine variația activității catalizatorului și în raport cu timpul de contact, dar mai ales cu concentrațiile (raportul

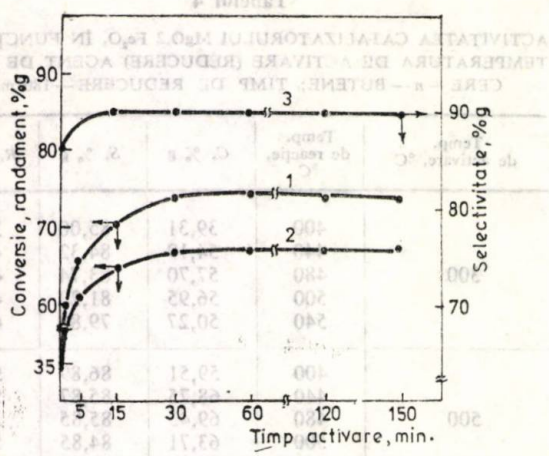


Fig. 1. Influenţa timpului de activare prin reducere cu hidrogen asupra activităţii catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 (temperatura de reducere = 500°C, temperatura de reacţie = 480°C):

1 — conversia totală *n* — butene; *2* — randament în butadienă; *3* — selectivitate în butadienă.

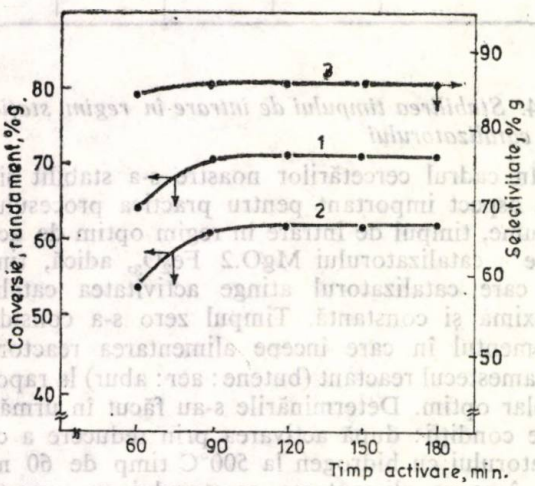


Fig. 2. Influenţa timpului de activare prin reducere cu metan asupra activităţii catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 (temperatura de reducere = 500°C, temperatura de reacţie = 480°C):

1 — conversie totală *n* — butene; *2* — randament în butadienă; *3* — selectivitate în butadienă.

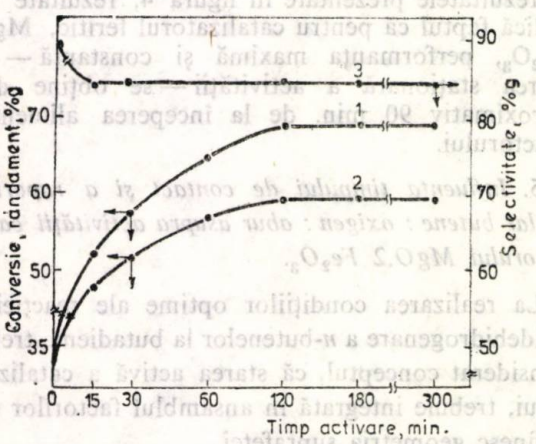


Fig. 3. Influenţa timpului de activare prin reducere cu *n* — butene asupra activităţii catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 (temperatura de reducere = 500°C; temperatura de reacţie = 480°C:

1 — conversie totală *n* — butene; *2* — randament în butadienă; *3* — selectivitate în butadienă.

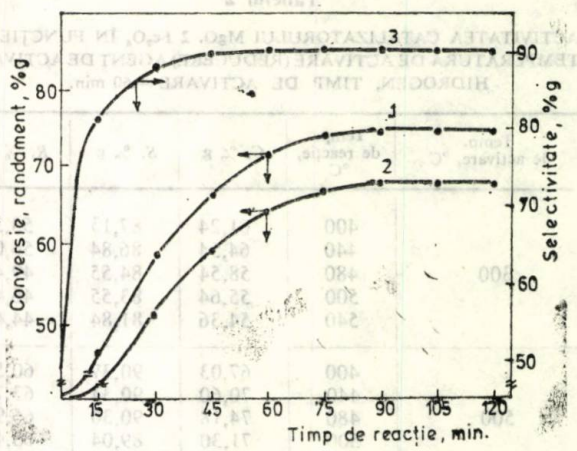


Fig. 4. Stabilirea timpului de intrare în regim staţionar activităţii catalitice a catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 (catalizator redus cu hidrogen la 500°C timp de 60 min. temperatura de reacţie = 480°C):

1 — conversie totală *n* — butene; *2* — randament în butadienă; *3* — selectivitate în butadienă.

molar) dintre componentele mediului de reacţie: *n*-butene: oxigen: abur, ceea ce se poate concretiza în mod convenţional, în schema generală a etapelor principale ale procesului:

1) introducerea oxigenului (aerului) în zona de influenţă a catalizatorului (sau a fragmentului structural specific)

↓

2) activarea oxigenului, cu formarea oxigenului atomar

↓

3) reacţia dintre oxigenul atomar cu atomii de hidrogen din hidrocarbură.

↓

4) desorbţia apei şi a butadienei formate

↓

a. Influenţa timpului de contact

Testele de activitate cu catalizatorul MgO.2 Fe_2O_3 redus cu hidrogen la 500°C timp de 60 min s-au efectuat pe un interval de timp de contact cuprins între 1,50 şi $11{,}10 \cdot 10^{-3}$ g/mol. s. Celelalte condiţii de reacţie s-au păstrat identice ca şi în experienţele anterioare.

Din figura 5 rezultă că pentru intervalul de temperatură de reacţie de 400—480°C activitatea catalizatorului, în raport cu timpul de contact, variază în mod sensibil. Se observă o creştere a conversiei cu creşterea timpului de contact pînă la aproximativ $8{,}50 \cdot 10^{-3}$ g/mol. s. după care ea rămîne practic constantă.

b. Influenţa raportului molar oxigen : *n*-butene

Pentru a se stabili raportul molar optim oxigen: *n*-butene, respectiv cantitatea optimă de acceptor de hidrogen din mediul de reacţie, catalizatorul MgO.2 Fe_2O_3, după reducere cu hidrogen la 500°C timp de 60 min., a fost testat la 480°C, modificînd

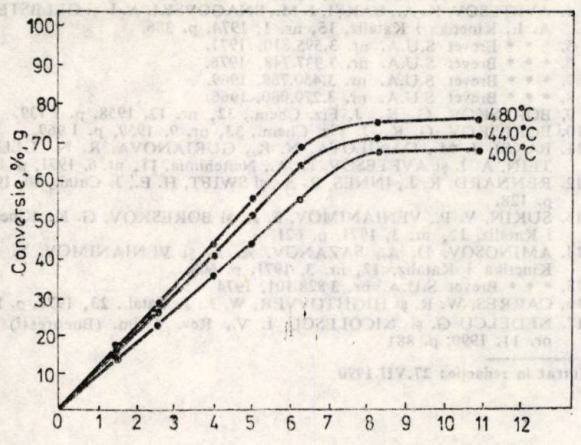


Fig. 5. Activitatea catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 în raport cu timpul de contact (catalizator redus cu hidrogen la 500°C timp de 60 min.

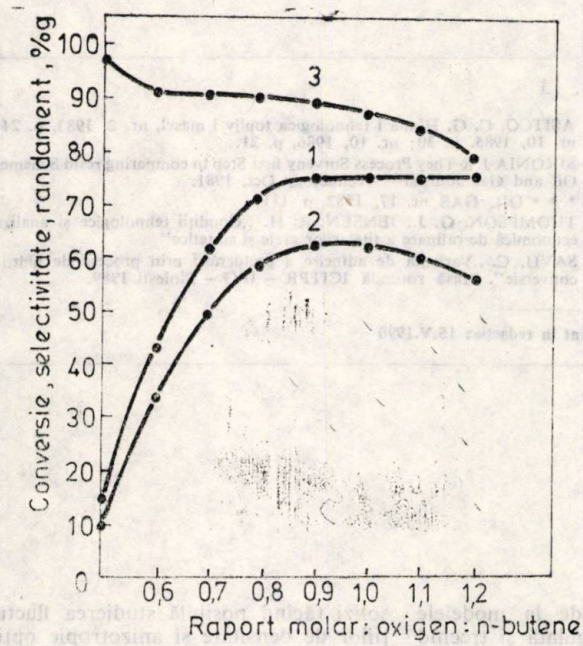


Fig. 6. Influenţa raportului molar oxigen: *n* — butene asupra activităţii catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 (catalizator redus cu hidrogen la 500°C timp de 60 min.; raport molar butene: abur = 1,0; 15,0, temperatura de reacţie = 480°C):

1 — conversie totală *n* — butene; *2* — randament în butadienă; *3* — selectivitate în butadienă;.

valoarea raportului molar oxigen: *n*-butene de la 0,0: 1,0 la 1,2: 1,0, menţinîndu-se constant raportul molar *n*-butene: abur = 1,0: 15,0.

Rezultatele redate în figura 6 arată faptul că randamentul în butadienă creşte cu creşterea cantităţii de oxigen pînă la valoarea de 0,9: 1,0 (corespunzător unui raport molar aer: *n*-butene = 4,5: 1,0), după care scade cu creşterea cantităţii de oxigen introdusă în reacţie. Acest lucru se datoreşte în principal favorizării reacţiei de oxidare totală a butadienei formate, fapt ce determină şi o scădere corespunzătoare a selectivităţii catalizatorului faţă de butadienă. În intervalul de rapoarte mai mari

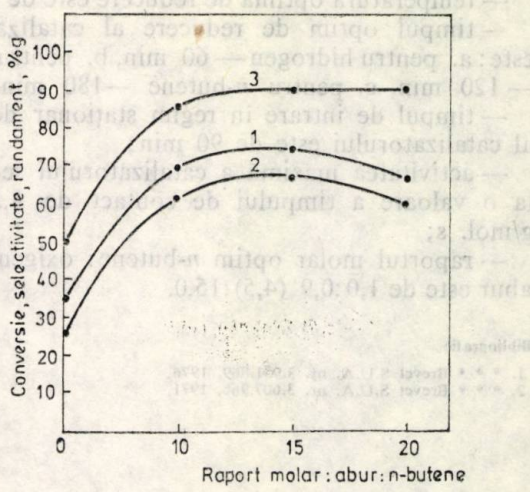


Fig. 7. Influenţa raportului molar abur: *n* — butene asupra activităţii catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 (catalizator redus cu hidrogen la 500°C timp de 60 min. raport molar *n* — butene: oxigen = 1,0:0,9, temperatura de reacţie = 480°C):

1 — conversie totală *n* — butene; *2* — randament în butadienă; *3* — selectivitate în butadienă.

de 0,9: 1,0 conversia totală a *n*-butenelor rămîne practic constantă, scăzînd în schimb randamentul şi selectivitatea în butadienă.

c. Influenţa raportului molar abur : n-butene

Datorită exotermicităţii mari a reacţiei de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă, se introduce în sistem vaporii de apă împreună cu *n*-butenele şi oxigenul (aer), pentru a micşora presiunea parţială a amestecului reactant, împiedicînd producerea reacţiilor secundare de oxidare avansată, cît şi pentru a prelua căldura care se degajă din reacţie. Raportul molar abur: *n*-butene a avut următoarele valori: 0,0: 1,0; 10,0: 1,0; 15,0: 1,0 şi 20,0: 1,0, menţinîndu-se constant raportul molar oxigen: *n*-butene 0,9: 1,0. Rezultatele obţinute în urma testării catalizatorului MgO·2 Fe_2O_3 redus la 500°C cu hidrogen timp de 60 min, redate în figura 7, indică raportul molar optim abur: *n*-butene de 15,0:1,0, cînd se obţine randamentul maxim în butadienă. Se observă că la o valoare mai mare sau mai mică a raportului molar abur: *n*-butene randamentul în butadienă scade. La valori mici ale raportului molar abur: *n*-butene scade selectivitatea în butadienă a reacţiei deoarece în această situaţie sînt favorizate reacţiile secundare de oxidare înaintată a butadienei. La creşterea raportului molar abur: *n*-butene la 20,0: 1,0 se produce o creştere a selectivităţii în butadienă, datorită micşorării timpului de contact, concomitent cu scăderea randamentului şi a conversiei totale a *n*-butenelor.

II. Concluzii

Datele experimentale obţinute în urma studiului influenţei condiţiilor de reacţie asupra activităţii catalitice a catalizatorului MgO·2 Fe_2O_3 duc la următoarele concluzii:

— agentul optim de activare prin reducere a catalizatorului este hidrogenul;

— temperatura optimă de reducere este de 500°C;

— timpul optim de reducere al catalizatorului este: a. pentru hidrogen — 60 min, b. pentru metan — 120 min, c. pentru *n*-butene —180 min.

— timpul de intrare în regim staţionar de lucru al catalizatorului este de 90 min;

— activitatea maximă a catalizatorului se obţine la o valoare a timpului de contact de $8{,}50 \cdot 10^{-3}$ g/mol. s;

— raportul molar optim *n*-butene: oxigen (aer): abur este de 1,0:0,9 (4,5):15,0.

Bibliografie

1. * * * Brevet S.U.A. nr. 3.951.869, 1976.
2. * * * Brevet S.U.A. nr. 3.607.966, 1971.
3. BAKŞI, J. M., GURIANOVA, R. N., DANILOVA, N. K. şi GELBŞTEIN, A. I., Nefthehimia, **9**,, nr. 1, 1969, p. 81.
4. AVETESOV, K. A., BAKŞI, J. M., SNAGOVSKI, A. I. şi GELBŞTEIN, A. I., Kinetika i Kataliz, **15**, nr. 1, 1974, p. 386.
5. * * * Brevet S.U.A. nr. 3,595.810, 1971.
6. * * * Brevet S.U.A. nr. 3.937.748, 1976.
7. * * * Brevet S.U.A. nr. 3.450.788, 1969.
8. * * * Brevet S.U.A. nr. 3.270.080, 1966.
9. BORESKOV, G. K., J. Fiz. Chem., **32**, nr. 12, 1958, p. 2 739.
10. BORESKOV, G. K., J. Fiz. Chem., 33, nr. 9, 1959, p. 1 969.
11. BAKŞI, J. M., DANILOVA, N. K., GURIANOVA, R. N. GELBŞTEIN, A. I. şi AVETESOV, K. A., Neftehimia, **11**, nr. 6, 1971, p. 817.
12. RENNARD, R. J., INNES, R. A., şi SWIFT, H. E., J. Catal., **30**, 1973, p. 128.
13. SUKIN, V. P., VENIANIMOV, S. A. şi BORESKOV, G. K., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 3, 1971, p. 621.
14. AMINOSOV, D. A., SAZANOV, A. L. şi VENIANIMOV, S. A., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 3, 1971, p. 608.
15. * * * Brevet S.U.A. nr. 3 828 101, 1974
16. CARRES, W. R. şi HIGHTOVVER, W. J., J. Catal., **23**, 1971, p. 193.
17. NEDELCU G. şi NICOLESCU I. V., Rev. Chim. (Bucureşti) **41**, nr. 11, 1990, p. 881

Intrat în redacţie: 27.VII.1990

B. Olteanu: „Probleme actuale în prelucrarea ţiţeiului" de la p. 13

Bibliografie

1. OLTEANU B. Rev. Chim. (Bucureşti) **41**, nr. 9 şi nr. 10. 1990
2. TEICHMAN C. P. BRIDGE A. G. şi REED E. M., Hydrocarbon Processing, mai, 1982,
3. VARMILLON W. L. şi GEARHART J. A. Hydrocarbon Processing, sept. 1983 p. 89.
4. * * * H. SC. – High conversion soaker craking procese for upgrading refinery residues: Ianuary 1989 (Firma Toyo engineering Corporation)
5. * * * Chemi. Eng. **92**, nr. 19 1985, p. 17
6. * * * Chemical Week, **139**, nr. 4, 1986 p. 50.
7. * * * KENNETH G. TASKEN & LAWRENE 1 Wisdom – HRI Hydrocarbon Processing Internaţional nr. 9, 1988, p. 73.
8. ASITCO, C. G. Himia i tehnologica topliv i masel, nr. 2, 1983, p. 24; nr. 10, 1985, p. 30; nr. 10, 1986, p. 21.
9. SIKONIA J. & They Process Surveny first Step în comparing resid Schemes Oil and Gas Journal – Technology Oct. 1981.
10. * * * OIL GAS nr. 17, 1982, p 111
11. THOMPSON, G. J., JENSEN, R. H. „Condiţii tehnologice şi analiza economică de rafinare a ţiţeiurilor grele şi sintetice"
12. SAVU, C. „Varianta de adîncire a prelucrării prin procese de hidroconversie". Masă rotundă ICITPR – IPG – Ploieşti 1989.

Intrat în redacţie: 15.V.1990

recenzii

*** Light Scattering from Polymers. **Difuziunea luminii în polimeri**, Springer, Berlin 1983 p. 159.

Al 48-lea volum din seria „Advances in Polymer Science" (Progrese în ştiinţa polimerilor) cuprinde două lucrări monografice.

„Difuziunea statică şi dinamică a luminii în polimeri ramificaţi şi biopolimeri" de **W. Burchard** se ocupă cu macromoleculele în soluţii diluate în care moleculele se comportă individual şi tehnica uzuală de stabilire a formei este difuziunea statică a luminii; tehnica mai recentă a difuziunii dinamice (cvasielastice) a luminii oferă informaţii suplimentare, anume asupra mobilităţii interne şi a mişcării de translaţie a centrului de masă. Interpretarea mărimilor determinate prin tehnicile de difuziune a luminii (raza medie de giraţie, factorul de difuziune al particulei şi altele, în funcţie de masa molară medie gravimetrică) reclamă adoptarea unor modele bine definite. Plecînd de la modelele simple de ramificare regulată şi trecînd la formele mai complexe cu ramificare aleatorie, autorul prezintă diferite tehnici de calculare a mărimilor măsurabile acordînd atenţie specială polidispersităţii. În teoria Flory-Stockmayer şi în dezvoltarea ei ulterioară, aşa-numita teorie a ramificării în cascadă, toate mărimile medii determinabile pe baza măsurătorilor de difuzii a luminii, pot fi determinate pe baza reacţiei diferitelor grupe funcţionale; bazele teoretice sînt însoţite de regulele pentru calculul analitic şi de numeroase exemplificări. În continuare, autorul compară teoria cu experimentul găsind o bună corelare cu previziunile teoriei ramificării în cascadă. În final, aplicabilitatea acestei teorii la sisteme relativ complicate precum şi limitările ei, sînt analizate succint.

„Spectroscopia de corelare a fotonilor la polimeri solizi" de G. D. Patterson tratează extinderea aplicării acestei tehnici experimentale relativ noi de la soluţii concentrate şi feluri la polimeri solizi făcînd posibilă studierea fluctuaţiilor de densitate şi anizotropie optică în polimeri, în absenţa oricărui diluent. Se discută cele mai importante aspecte ale teoriei difuziunii dinamice a luminii, trecîndu-se de la lichide pure la polimeri şi se continuă cu prezentarea dificultăţilor experiemntale şi modul de prelucrare a rezultatelor măsurătorilor. Parcurgerea exhaustivă a datelor de literatură arată că dinamica fluctuaţiilor a fost investigată cu precădere în vecinătatea tranziţiei vitroase. Autorul discută critic datele cunoscute şi face sugestii interesante pentru dezvoltarea cercetătorilor în acest domeniu.

Monografiile cuprinse în volumul de faţă, elaborate la cel mai înalt nivel ştiinţific, tratează subiecte fundamentale care pot atrage atenţia a numeroşi specialişti din ţara noastră ce se ocupă cu cercetări în acest domeniu, precum şi a celor interesaţi în general în cunoaşterea progreselor realizate în ştiinţa polimerilor.

G. IVAN

ISKANDER KAMEL BASILY
YOUSSEF BARAKAT
HIZKIAL NASR
NAGY NASHED IBRAHEAM

Piroliza în două trepte catalizată de metale

1. Rolul Pt în îmbogățirea gazelor cu etilenă-propilenă

C.Z: 66.092:66.097.3

S-a descris o tehnică în două trepte pentru piroliza distilatului de vid și asfaltului din țițeiul egiptean, folosind un reactor discontinuu. Prin utilizarea catalizatorului de Pt constituit din fir cu diametrul de 0,4 mm și greutăți diferite, în prima treaptă, randamentul total nu a fost afectat, dar s-a modificat distribuția de produse în faza gazoasă. În scopul elucidării influenței suprafeței specifice a catalizatorului de Pt asupra rezultatelor obținute în procesul de piroliză, s-a efectuat o experiență comparativă pentru greutatea optimă a firului de Pt, de 0,7 g cu folie de Pt cu dimensiunile de 18×9 mm. La piroliza distilatului de vid și asfaltului, utilizarea cantității optime de catalizator de Pt de 0,7 g sub formă de folie mărește randamentul total în etilenă și propilenă pînă la aproximativ 54—58%.

A method with two steps for the pyrolysis of the vacuum distillate and of the asphalt separated from the Egyptian crude, using a discontinuous reactor is described. The use of the Pt catalyst consisting of a thread (0.6 mm diam and different weights) has not influenced the total yield but modified the product distribution in gaseous phase. In order to estimate the influence of the specific surface of the Pt catalyst on the results obtained by the pyrolysis process, the optimum weight of the Pt thread (0.7) was comparatively studied on a Pt foil of 18×9 mm. By the pyrolysis of the vacuum distilate and of the asphalt using optimum amounts of Pt foil catalyst (0.7), the total yield of ethylene and propylene was increased up to 54—58%.

Описан двухступенчатый способ пиролиза вакуумного дистиллата и асфальта, изолированных из египетской нефти, при использовании реактора периодического действия. При использовании платинового катализатора, состоящего из проволоки диаметром 0,4 мм, различного веса, на первой ступени, общий выход не страдал, но менялось распределение продуктов в газовой фазе. С целью выяснения влияния удельной поверхности платинового катализатора на результаты процесса пиролиза был выполнен для сравнения опыт при оптимальном весе платиновой нити, равном 0,7 платиновой пластинкой размеры 18×9 мм. При пиролизе вакуумного дистиллата и асфальта, использование оптимального количества платинового катализатора, равного 0,7 г в форме пластинки ведёт к увеличению общего выхода этилена и пропилена до около 54—58%.

În cercetările anterioare, Suzuki și colab. [1—5] au demonstrat, că piroliza în două trepte, utilizînd un reactor discontinuu sau un reactor cu curgere continuă, este o metodă excelentă pentru obținerea olefinelor C_2—C_4 și uleiurile ușoare, plecînd de la țițeiuri brute de proveniență diferită. Subliniem că autorii citați au utilizat folii și fire de Pt în prima treaptă, atît în reactorul discontinuu, cît și în cel cu curgere continuă, fără a discuta rolul platinei.

Lucrarea își propune să cerceteze influența Pt asupra distribuției produselor de reacție la piroliza păcurii și asfaltului separate din țițeiul egiptean, utilizînd tehnica în două trepte și reactor discontinuu.

Dr. ISKANDER KAMEL BASILY și YOUSSEF BARAKAT, Egyptian. Petroleum Research Institute, Nasr City, Cairo-Egipt.
HIZKIAL NASR, Ministerul Industriei și Resurselor Minerale, Cairo-Egipt
NAGY NASHED IBRAHEAM, El-Nasr Company for Fertilizers and Chemicals, Talkha City-Egipt.

I. Partea experimentală

1. *Materiale*

Proprietățile materiilor prime utilizate la piroliză sînt arătate în tabelele 1 și 2.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE PĂCURII DIN ȚIȚEI DE EGIPT

Proprietatea	Valoarea
Densitate la 15/15	0,955
Viscozitate cinematică (la 50°C), C. Stoks	205
Viscozitate Red (la 37,8°C)	1 750
Punct de inflamabilitate (Penski), °C	65
Apă și reziduu, %	1
Putere calorifică, cal/g	10 000
Conținutul în elemente:	
— Ca, p.p.m.	250
— V, p.p.m.	100
— Na, p.p.m.	3
— S, % gr.	2,47
— Cenușă, % gr.	1,49

Tabelul 2

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ASFALTULUI DE EGIPT (bitum 80/100)

Proprietatea	Valoarea
Penetraţia (la 25°C), mm²	82
Punct de înmuiere, °C	45
Viscozitate cinematică, la 35°C, m²/s	250
Punct de aprindere (cupă deschisă) °C	205
Ductilitate	150
Analiza pe fracţii, % gr.	
— asfaltene	14,71
— răşini	55,76
— ulei	29,52
— saturate	7,23
— aromate	22,29

2. *Aparatură şi metode*

Piroliza a fost realizată în reactorul discontinuu prezentat în figura 1. Un tub de reacţie din cuarţ cu lungimea de 500 mm şi diametrul interior de 18 mm a fost plasat orizontal în două cuptoare electrice separate şi temperatura a fost controlată de curentul electric de alimentare a cuptoarelor. 100 mg materie primă împreună cu cantităţi diferite de fir de Pt de diametru 0,4 mm, pînă la 2,5 g, au fost puse într-o nacelă de cuarţ care s-a introdus în tubul din zona de temperatură mai joasă. Cantitatea optimă de fir de Pt s-a găsit a fi 0,7 g. Prin tubul de cuarţ s-a introdus argonul ca gaz purtător cu un debit de 100 cm³/min. Gazele create formate în prima treaptă, la 380—500°C ±10°C, au fost introduse cu argon în treapta a doua, la 700—800°C ± 10°C, pentru a continua procesul de piroliză. După un timp determinat de reacţie, nacela de curaţ a fost scoasă şi cîntărită, determinîndu-se astfel cantitatea de materie primă pirolizată. Timpul de contact din treapta a doua, care depinde de debitul argonului, a fost aproximativ constant şi egal cu 3 în toate experienţele.

Produsele gazoase au fost colectate într-o biuretă de gaze şi analizate cromatografic cu un aparat CARLO ERBA FRACTOVAP 2350. Hidrocarburile C_1—C_4 s-au analizat pe o coloană de alumină F-1 (60—80 mesh) la 150°C, pe un detector de conductibilitate încălzit la 225°C la un curent de 130 mA. S-a utilizat gaz purtător argon la un debit de 25 l/min. Calibrarea cromatografului s-a făcut cu amestecuri etalon de hidrocarburi pure. Influenţa suprafeţei catalizatorului de Pt s-a făcut printr-o experienţă comparativă, utilizînd o folie de Pt cu greutatea de 0,7 g şi dimensiunile de 18×9 mm. Din cercetările anterioare [6—9] s-au găsit următoarele condiţii optime pentru piroliza ţiţeiului greu egiptean: temperatura şi timpul de contact în prima treaptă 460°C respectiv 20 min şi 760°C şi 3 s în treapta a doua.

II. Rezultate şi discuţii

1. *Efectul catalizatorului din fir de Pt*

Rezultatele experienţelor nr. 1—8 şi 9—19 sînt prezentate în tabelele 3 şi 4, care cuprind randamentele şi distribuţia de produse obţinute la piroliza în două trepte, pe catalizator de Pt, a păcurii şi asfaltului, prin utilizarea de cantităţi diferite de Pt, pînă la 2,5 g. Experienţele au fost efectuate în condiţiile optime de temperatură şi timp de contact, stabilite în lucrările anterioare [6—9].

a. Reziduu

Datele din tabelele 3 şi 4 arată că reziduurile rămase după piroliza păcurii şi asfaltului nu sînt practic influenţate de cantitatea de Pt adăugată. Aceasta este de aşteptat deoarece temperatura şi timpul de contact a primei trepte au fost menţinute constante. Valoarea constantă a reziduului şi anume 7 şi 20% gr. în cazul păcurii, respectiv, asfaltului, se reflectă în randament total de gaze care este de 93 şi 80% pentru păcură, respectiv, asfalt.

Cu toate că randamentul în gaze este constant distribuţia de produse este diferită.

b. Metanul şi etanul

Cantitatea totală de metan şi etan obţinută la piroliza păcurii şi asfaltului prezintă un minimum la 0,7 g fir de Pt. La cantităţi mai mari de fir de Pt randamentele în gaze au fost numai uşor modificate.

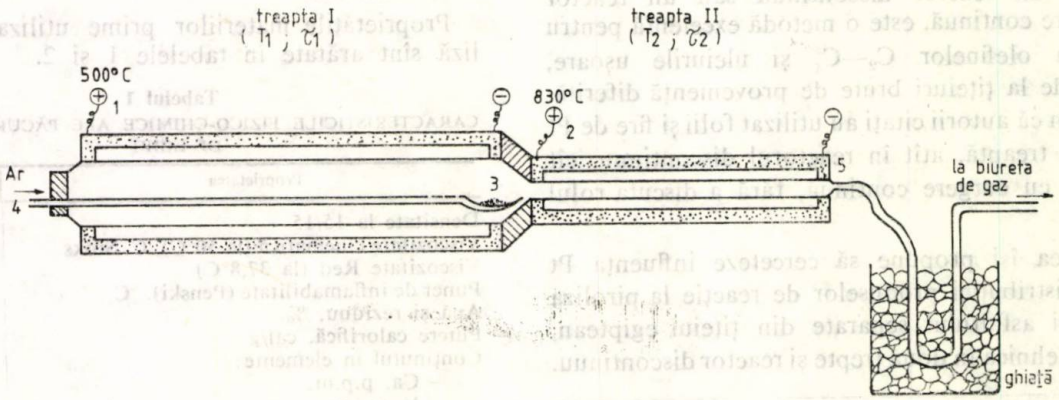


Fig. 1. Reactor în două trepte, discontinuu:
1 — cuptor electric de temperatură joasă (400—500°C); *2* — cuptor electric de temperatură înaltă (700—830°C); *3* — nacelă de cuarţ; *4* — tub de cuarţ (intrare argon); *5* — tub de reacţie din cuarţ (lungime 50 cm, diametru interior 8 şi 18 mm).

Tabelul 3

RANDAMENTELE ŞI DISTRIBUŢIA PRODUSELOR OBŢINUTE LA PIROLIZA ÎN DOUĂ TREPTE A PĂCURII PE CATALIZATOR DE Pt

Experienţa nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Greutatea firului de Pt	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0
Condiţiile de reacţie								
Temperatura de reacţie în treapta I, °C	640	460	460	460	460	460	460	460
Temperatura de reacţie în treapta II, °C	760	760	760	760	760	760	760	760
Timpul de reacţie în treapta I, min.	20	20	20	20	20	20	20	20
Timpul de contact în treapta II, min.	3	3	3	3	3	3	3	3
Randamente, % gr. faţă de materia primă:								
— gaze	92,5	92,6	92,8	92,9	92,9	92,9	93,0	93,0
— reziduu	7,5	7,4	7,2	7,1	7,1	7,1	7,0	7,0
Distribuţia produselor gazoase, % gr. faţă de materia primă								
— metan+etan	66,40	53,07	49,01	49,70	53,60	53,97	52,77	51,75
— etenă	16,81	23,70	24,22	25,38	21,51	22,54	22,88	23,36
— propan	0,76	1,25	1,59	1,37	1,44	1,26	1,37	1,40
— propenă	7,03	11,76	14,15	12,92	12,50	11,21	12,87	13,04
— izo+*n*-butan	1,50	2,82	2,82	3,42	3,88	3,86	3,07	3,45
— butene	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme
— C_5^+	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme
Total gaze, hidrocarburi saturate, % gr. raportate la materia primă	68,66	55,59	54,42	54,55	58,92	59,09	57,21	56,60
Total gaze nesaturate, % gr. raportate la materia primă	23,84	37,01	38,37	38,30	34,01	33,76	35,75	36,40
Etenă/total gaze nesaturate	70,51	69,76	63,12	66,27	63,25	66,78	64,00	64,17
Propenă/total gaze nesaturate	29,49	30,24	36,88	33,73	36,75	33,22	36,00	35,83

Tabelul 4

RANDAMENTELE ŞI DISTRIBUŢIA PRODUSELOR DE REACŢIE OBŢINUTE LA PIROLIZA ÎN DOUĂ TREPTE A ASFALTULUI PE CATALIZATOR DE Pt

Experienţa nr.	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Greutatea firului de Pt	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5
Condiţii de reacţie											
Temperatura în tr. I, °C	460	460	460	460	460	460	460	460	460	460	460
Temperatura în tr. II, °C	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760	760
Timpul de reacţie în tr. I, min.	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Timpul de contact, în tr. II, min.	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Randamente, % gr. raportate în materia primă:											
— gaze	80,00	79,90	79,95	80,15	80,00	80,30	80,30	80,50	80,76	81,00	81,00
— reziduu	20,00	20,10	20,05	19,35	20,00	19,70	19,70	19,50	19,24	19,00	19,00
Distribuţia produselor gazoase, % gr. raportate la materia primă:											
— metan + etan	52,08	54,17	47,46	45,79	53,84	58,08	46,55	47,76	45,18	44,13	45,18
— etenă	18,80	18,15	19,66	22,90	19,14	18,84	21,32	19,32	21,35	22,52	20,68
— propan	0,99	0,80	1,47	1,12	0,76	1,22	1,32	1,49	1,72	1,58	1,76
— propenă	6,30	5,50	8,47	8,01	5,11	8,70	9,06	8,53	8,88	9,24	9,70
— izo + *n*-butan	1,83	1,28	2,89	2,33	1,52	2,46	2,65	3,40	3,63	3,53	3,68
— butene	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme
— C_5^+	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme	urme
Total hidrocarburi gazoase saturate, % gr. raportate la materia primă	54,90	56,25	51,82	49,24	55,75	51,76	49,92	52,65	50,53	49,24	50,62
Total hidrocarburi nesaturate % gr. raportate la materia primă	25,10	23,65	28,13	30,91	24,25	27,54	30,38	27,85	30,23	31,49	30,38
Etenă/total nesaturate gazoase	74,90	76,74	69,89	74,00	78,90	68,41	70,18	69,37	70,62	70,66	68,07
Propenă/total nesaturate gazoase	25,10	23,26	30,11	26,00	21,10	31,59	29,82	30,63	29,38	29,34	31,93

c. Hidrocarburi nesaturate

Randamentele în etenă şi propenă prezintă valori maxime cînd se utilizează 0,7 g Pt. Prin mărirea cantităţii de Pt randamentele au rămas aproape neschimbate. Din datele de randamente în gaze prezentate în tabelele 3 şi 4 se poate vedea că, prin utilizarea a 0,7 g fir de Pt la piroliza în două trepte a păcurii şi asfaltului, se obţin randamente în etenă de 25,4 şi, respectiv, 21,3% greutate. Prin piroliza într-o singură treaptă a reziduului de Kuweit, la 800°C şi 1,0 s timp de contact, în reactor cu strat fluidizat şi particule de cocs ca purtător termic, Kunugi şi colab. [10] au obţinut randamente în etenă de 18%. După cum au arătat Takegami şi colab. [11] reziduul de Kuweit este similar în ce priveşte structura medie ţiţeiului uşor arab. Rezultă că metoda de piroliză în două trepte utilizată în această lucrare reprezintă o tehnică avansată de fabricare a etenei, materie primă de bază pentru industria petrochimică. Lucrările lui Zdonik şi colab. [12] arată că la cracarea motorinei de Kuweit etena a fost obţinută cu randamente de 26,9% gr. la severitate înaltă şi de 23,6% gr. la severitate joasă.

Rezultă că randamentele în etenă obţinute la piroliza păcurii şi asfaltului din ţiţei egiptean sînt mai mari decît cele obţinute prin alte metode.

d. Butanii

Suma izobutan şi *n*-butan a atins, de asemenea, o valoare maximă cînd s-au utilizat 0,7 g fir de Pt la piroliza păcurii, în timp ce, în cazul asfaltului randamentele în butani cresc continuu cu creşterea greutăţii firului de Pt pînă la 2,5 g.

S-au format, de asemenea, urme de butene şi fracţie C_5^+.

e. Total hidrocarburi saturate

Prin utilizarea a 0,1 g Pt la piroliza păcurii, s-a găsit că suma hidrocarburilor saturate descreşte, de la 68,66, la 55,95% gr., deci o scădere netă de 13,07% gr. raportată la materia primă introdusă. În acelaşi timp s-a găsit că suma hidrocarburilor nesaturate creşte, de la 23,84, la 37,01% gr., deci o creştere netă de 13,17% gr. raportată la materia primă pirolizată, valoare care corespunde cu descreşterea menţionată a hidrocarburilor saturate.

La piroliza asfaltului, utilizînd 0,7 g fir de Pt, suma hidrocarburilor nesaturate a crescut cu aproximativ 5% gr. corespunzător unei micşorări a sumei hidrocarburilor saturate de la 54,9 la 49,92% gr. Nu s-au constatat îmbunătăţiri ale performanţelor procesului de piroliză prin mărirea cantităţii de catalizator utilizate.

Raportul hidrocarburilor saturate ($C_1 + C_2$) la totalul hidrocarburilor saturate s-a găsit că este apropiat de unitate şi scade uşor cu greutatea firului de Pt pînă la 0,7 g la piroliza păcurii. Nu apar modificări importante prin creşterea cantităţii de catalizator de Pt. Rezultate similare s-au obţinut la piroliza asfaltului.

Conţinutul hidrocarburilor saturate C_3 în fracţia de hidrocarburi saturate la piroliza ambelor materii prime a fost de 2—3% pentru toate cantităţile de catalizator încercate. Nu s-a observat formarea hidrocarburilor saturate C_3 în absenţa Pt.

Conţinutul de butenă în hidrocarburile saturate a fost de 6—7% la cantităţi de Pt de peste 0,7 g şi scade cu micşorarea greutăţii catalizatorului din fir de Pt.

2. *Efectul catalizatorului de Pt sub formă de folie*

Experienţele 1—19 din tabelele 3,4 arată că greutatea optimă a catalizatorului de fir de Pt pentru piroliza a 100 mg materie primă este de 0,7 g.

În scopul de a elucida influenţa formei suprafeţei catalizatorului de Pt asupra procesului de piroliză a fracţiilor petroliere grele, a fost efectuată o experienţă comparativă cu un catalizator de Pt sub formă de folie.

Datele obţinute sînt prezentate în tabelul 5. S-au utilizat 0,7 g. catalizator de Pt sub formă de folie cu dimensiunile de 18×9 mm. S-au utilizat, ca materii prime, asfaltul şi păcura şi s-a lucrat în condiţiile optime stabilite anterior [6—9].

3. *Randamentul total în gaze saturate şi nesaturate*

Comparînd datele obţinute, utilizînd 0,7 g Pt în formă de fir de folie, se constată că randamentul total în gaze este acelaşi dar se schimbă distribuţia de produse. Hidrocarburile nesaturate totale la piroliza păcurii arată o creştere, de la 38,30, la 59,16 % gr. deci o diferenţă netă de aproximativ 20% în timp ce suma hidrocarburilor saturate scade cu aproximativ aceeaşi cantitate, de la 54,55, la 33,34% gr., Aceasta se consideră că reprezintă un valoros şi interesant rezultat pentru uzinele petrochimice. La piroliza asfaltului s-au obţinut rezultate mai bune în ce priveşte hidrocarburile nesaturate care au crescut de la 30,38 la 55,19% gr. deci o diferenţă netă de 25% gr.

a. Metanul şi etanul

Metanul şi etanul au scăzut mult, de la 49,7, la 26,07% gr. şi de la 46,55, la 17,52% gr. pentru păcură, respectiv, asfalt.

b. Etena

Etena a crescut, de la 25,38, la 44,57% gr. şi de la 21,32 la 41,40% gr. la piroliza păcurii, respectiv, asfaltului, deci s-au obţinut în ambele cazuri diferenţe nete de 20%.

c. Propena

Propena produsă prezintă o creştere, de la 12,92, la 13,63% gr. şi de la 9,06, la 12,90% gr. la piroliza păcurii şi asfaltului, deci diferenţe de 1 şi 4% gr., faţă de creşteri de aproximativ 20% a etenei.

d. Butenele şi hidrocarburile C_5^+

La piroliza celor două materii prime de catalizator din fir de Pt se obţin numai urme de butene şi fracţie C_5^+, în timp ce utilizarea de folie de Pt duce la formarea a 1% gr. butene şi 5% gr. fracţie C_5^+.

Tabelul 5

RANDAMENTELE ŞI DISTRIBUŢIA PRODUSELOR DE REACŢIE LA PIROLIZA ÎN DOUĂ TREPTE A PĂCURII ŞI ASFALTULUI
0,7 g FOLIE DE Pt

Materia primă	Asfalt		Păcură	
Experienţă nr.	20	21	22	23
Condiţii de reacţie				
Temperatura în treapta I, °C	460	460	460	460
Temperatura în treapta II, °C	760	760	760	760
Timpul de reacţie în treapta I, min	20	15	20	15
Timpul de contact în treapta II, min	3	3	3	3
Randamente, % gr. raportate la materia primă:				
— gaze	79,87	79,12	92,5	92,1
— reziduu	20,13	20,88	7,5	7,9
Distribuţia produselor gazoase, % gr. raportate la materia primă:				
— metan+etan	17,52	19,42	26,07	27,46
— etenă	41,40	40,59	44,57	42,18
— propan	0,23	0,29	0,33	0,31
— propenă	12,90	12,71	13,63	15,23
— izo+*n*+butan	1,60	1,15	1,74	1,19
— butene	0,89	0,73	0,96	0,93
— C_5^+	5,33	4,23	5,20	4,80
Total produse gazoase saturate, % gr. raportate la materia primă	24,68	25,09	33,34	33,76
Total produse gazoase nestaurate, % gr. raportate la materia primă	55,19	54,03	59,16	58,34
Etenă/total produse gazoase nesaturate	75,01	75,13	75,34	72,30
Propenă/total produse gazoase nesaturate	24,99	24,87	43,04	16,11

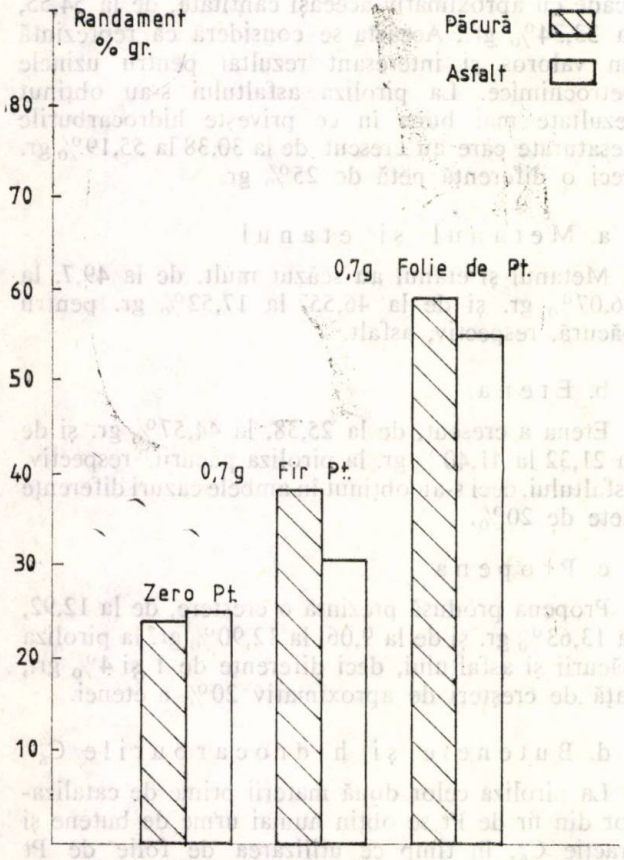


Fig. 2. Graficul bară a distribuţiei gravimetrice a produselor gazoase de reacţie, la piroliza păcurii şi asfaltului.

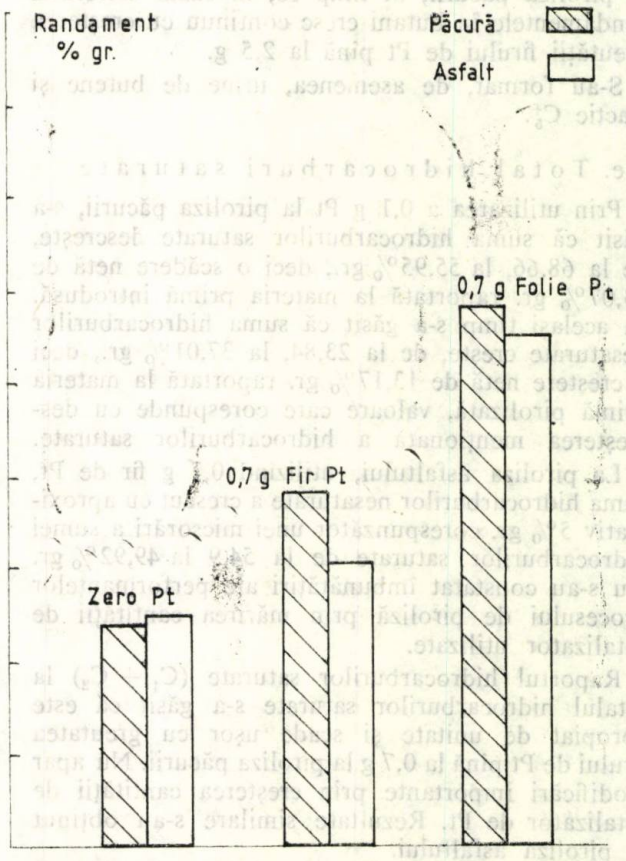


Fig. 3. Graficul bară a distribuţiei gravimetrice a etenei + propenei obţinute la piroliza păcurii şi asfaltului.

Îmbunătăţirea rezultatelor obţinute pe folie de Pt comparativ cu fir de Pt poate fi corelată cu suprafaţa mai mare a foliei comparativ cu firul de aceeaşi greutate.

Graficul din figura 2 ilustrează, sub formă de bare, distribuţia produselor gazoase nesaturate obţinute la piroliza păcurii şi asfaltului. După cum se poate constata din această reprezentare, pe folia de Pt se obţin cantităţi duble de hidrocarburi nesaturate gazoase comparativ cu cele obţinute pe fir de Pt.

Reprezentarea grafică sub formă de bare a cantităţilor totale de etenă şi propenă obţinute din păcură şi asfalt este prezentată în figura 3. Se observă că randamentele în etenă şi propenă, materii prime de bază din industria petrochimică, sînt de două ori mai mari cînd se utilizează catalizator de Pt sub formă de folie comparativ cu catalizatorul sub formă de fir. Suma etenă şi propenă reprezintă 54 şi 58% din totalul produselor de reacţie la piroliza păcurii, respectiv, motorinei. Aceste rezultate se consideră interesante pentru industria petrochimică.

III. Concluzii

1. Prezenţa Pt nu are efect asupra randamentului global de gaze, dar afectează distribuţia de produse la piroliza păcurii şi asfaltului separate din ţiţeiul egiptean.

2. 0,7 g de Pt este cantitatea optimă pentru piroliza a 100 mg materie primă.

3. Distribuţia produselor gazoase de reacţie la piroliza păcurii şi asfaltului poate fi controlată prin schimbarea cantităţii de catalizator de Pt utilizat în prima treaptă a pirolizei.

6. Suprafaţa specifică a catalizatorului de Pt influenţează distribuţia produselor gazoase de reacţie.

Bibliografie

1. TAKEGAMI, Y., WATANABE, Y., SUZUKI, T., MITSUDO, T. şi ITOH, M. Fuel, 59, 1980, p. 253.
2. SUZUKI, T., ITOH, M., WATANABE, Y., MITSUDO, T. şi TAKEGAMI, Y., J. Jpn. Pet. Inst. 24, 1981, p. 151.
3. SUZUKI, T. ITOH, M., TAKEGAMI, Y. şi WATANABE, Y. Fuel, 61, 1982, p. 402.
4. ITOH, M., SUZUKI, T., TSUJIMOTO, Y., YOSHII, I., TAKEGAMI, Y, şi WATANABE, Y. Fuel, 62, 1983, p. 98.
5. ITOH, M., SUZUKI, T., TSUJIMOTO, Y., TAKEGAMI, Y. şi WATANABE, Y., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 1984, p. 622.
6. BASILY, IBRAHEAM, N., Bulletin of the Faculty of Science, Mansoura University, Mansoura, Egypt. 13, 1986, p. 22.
7. BASILY, I., SARA, M. şi IBRAHEAM, N. Accepted in Egyptian NRC, 1986.
8. BASILY, I., BARAKAT, Y., NASSR, H. şi IBRAHEAM, N, sub tipar.
9. BASILY I., NASSR, H., SAWAI, E. şi IBRAHEAM, N, sub tipar.
10. KUNUGI, T., KUNII, D., TOMINAGA H., SAKAI, T., MABUCHI, S. şi TAKESHIGE, K, Japan Petrol. Inst., 1 , 1973, p. 232, 238, 241.
11. TAKEGAMI, Y., WATANABE, Y., SUZUKI, T., MITSUDO, T., ITOH, M. Fuel, 59, 1980, p. 253.
12. ZDONIK, S. B. şi HAYWARD, G. L., Hydrocarbon process, 54, nr. 8, 1975, p. 95.

Intrat în redacţie: 2.V.1990

• • •

•cooperare-dezvoltare

Societatea Solvay are intenţia să construiască la Anvers o instalaţie pentru producerea polipropilenei, cu o capacitate de 80 000 t/an, după ce va obţine rezultatele cercetărilor realizate la Rosignano în Italia pe o instalaţie-pilot. Acest pilot, bazat pe procedeul Unipol, are în plan să pună la punct noi răşini şi să testeze noi catalizatori.

Informations Chimie, nr. 309, oct. 1989, p. 12.0

L. B

În S.U.A., la Geismar, societatea Rhoŕe — Poulenc Basic Chemical va construi o instalaţie pentru purificarea acidului fosforic brut. Această instalaţie va produce 75 000 t/an acid fosforic pur destinat industriei alimentare şi farmaceutice şi fabricării fosfaţilor speciali şi tehnici.

Informations Chimie, nr. 309, oct. 1989, p. 102.

L. B.

Societatea Nippon Steel Chemical Co va construi două instalaţii pentru producerea fenolului/bisfenolului A cu capacitate de 120 000 t/an şi, respectiv, 70 000 t/an. Ele vor intra în funcţiune la începutul anului 1991.

Informations Chimie, nr. 310. nov. 1989, p. 151.

L. B.

În Japonia, Societatea Mitsubishi Petrochemical a hotărît să construiască încă o instalaţie pentru producerea acidului acrilic, cu o capacitate de 60 000 t/an. Cu cele 2 instalaţii existente, de cîte 25 000 t/an, amplasate la Yokkaichi, societatea Mitsubischi va dispune de o capacitate totală de 110 000 t/an acid acrilic produs după procedeul propriu de oxidare. directă a propilenei

Informations Chimie, nr. 310 nov. 1989, p. 152.

L. B.

Societatea Albright and Wilson a încheiat un acord cu societatea BP Chemicals pentru a construi, la Lavera, o instalaţie pentru fabricarea substanţelor active de suprafaţă etoxilate. Ea va intra în funcţiune în anul 1991 şi va fi alimentată cu oxid de etilenă de către BP Chemicals, iar cu alcooli graşi naturali de către Algright and Wilson.

Informations Chimie, nr. 310' nov. 1989, p. 152.

L. B.

Capacitatea de producere a poliesterilor saturaţi pentru vopsele în formă de pulbere de la Augusta, S.U.A., va fi extinsă de societatea DSM Resins US Inc. O primă extindere, terminată în anul 1988, a adus capacitatea la 8 000 t/an. O nouă etapă de extindere a fost terminată în 1989. În acelaşi loc societatea va construi o instalaţie pentru producerea răşinilor pentru cerneluri de imprimerie, cu o capacitate de aproximativ 5 000 t/an.

Informations Chimie, nr. 310, noiembrie, 1989, p. 155.

L. B.

În Chile s-a anunţat proiectul de a se construi o instalaţie pentru producerea azotatului de potasiu şi a iodului în regiunea Atacama. Instalaţia va fi capabilă să producă 188 888 t/an azotat de potasiu.

Phosphorus and Potassium nr. 166 mar.-apr. 1990 p. 10.

L. B

Societăţile BP Chemicals şi Samsung General Chemicals Co au încheiat un acord în vederea construirii unei instalaţii pentru producerea acidului acetic la Ulsan, Coreea, cu o capacitate de 150 000 t/an. Instalaţia va utiliza procedeul BP Chemicals de carbonilare a metanolului şi va intra în funcţiune în anul 1992.

Informations Chimie nr. 309. oct. 1989 p. 97

L. B.

IOAN PREJMEREANU
VALERIA SĂNDULESCU

Denumirea albitorilor optici

C.Z.: 677.827.3

S-au inventariat denumirile folosite pentru albitorii optici în literatura de specialitate în limba engleză, franceză, germană, italiană şi altele studiind geneza unor denumiri, evoluţia în timp a acestora, denumirile comerciale şi semnificaţia codificării acestora. Sînt prezentate concluzii privind impunerea unor denumiri în diverse limbi de circulaţie internaţională şi schimbarea conţinutului altora în ultimii ani.

An inventory of the names given in English, French, German, Italian to the optical bleaching agents in the technical literature is made, studying their origin, their evolution, the commercial label and the significance of their coding. Conclusions regarding the assessment of labels in different languages used worldwide and the modification of their content in the last few years are presented.

Перечисляются наименования, используемые для оптически отбеливающих веществ в специальной литературе на английском, французском, немецком, итальянском и других языках, причём изучается зарождение этих наименований, их эволюция во времени, торговые названия и значение их шифровки. Делаются выводы по обязательному использованию ряда названий в разных языках мирового значения и изменение смысла иных названий за последние годы.

În cadrul clasei de coloranţi, albitorii optici constituie o categorie distinctă, atît prin scopul urmărit prin utilizare, cît şi prin mecanismul specific de acţiune, diferit faţă de restul coloranţilor.

Albul, suma fizică a culorilor spectrului vizibil, este de luat în consideraţie ca o culoare aparte, deşi teoretic acromatică. Astfel, ca şi în cazul tuturor culorilor, albul materialelor textile este o senzaţie vizuală subiectivă, asociată cu lumina incidentă. Albul perfect corespunde unei noţiuni de claritate proprie sulfatului de bariu sau oxidului de magneziu. Acest alb de referinţă poate fi, totuşi, depăşit de albitorii optici.

Albirea chimică a permis atingerea unui nivel de alb echivalent celui din natură, nivel pe care omul şi-a propus să-l depăşească cu ajutorul unei metode de albire fizică. Albitorii optici sînt coloranţi fluorescenţi fără culoare şi prezintă — ca şi coloranţii — o substantivitate pentru fibrele textile în care difuzează şi se fixează prin mecanisme similare [1].

Procedeul de albire optică a fibrelor a fost semnalat în 1929 de către Kreis; cercetările efectuate în perioada 1930—1940 de către marile firme elveţiene şi germane au condus la descoperirea unor albitori optici de diverse tipuri. Producţia industrială de albitori optici a crescut apoi, an de an, cu participarea unor firme din întreaga lume. Din producţia mondială de coloranţi a anului 1987 — de 880 mii t [2] — circa 10% reprezintă albitorii optici fabricaţi cu peste 200 denumiri comerciale diferite, existînd mai multe denumiri chiar în cadrul aceleiaşi firme producătoare.

Analizîndu-se literatura de specialitate din domeniul albitorilor optici, se constată o mare varietate şi în ceea ce priveşte denumirea clasei acestor produse, existînd în decursul timpului diferite denumiri propuse de cercetători şi firme industriale. Unele dintre acestea au fost abandonate, altele s-au menţinut şi generalizat, existînd, însă, şi în prezent, mai multe denumiri, ceea ce creează uneori confuzie, îngreunează clasificarea produselor, sistematizarea informaţiilor şi consultarea colecţiilor de date pe baza indexurilor de subiecte.

Utilizarea, în continuare, în noile lucrări publicate a unor denumiri abandonate pe plan internaţional sau a căror apariţie este în declin, poate genera o impresie defavorabilă asupra autorilor respectivi, dar, ceea ce este mai important, este că acest lucru poate conduce la dispersare pînă la pierderea informaţiei la beneficiarul căruia îi este destinată.

Pentru evitarea acestor neajunsuri, cît şi pentru o mai bună cuprindere şi înţelegere a domeniului, s-a efectuat un studiu privind geneza unor denumiri,

Chim. IOAN PREJMEREANU, Societatea „Sintofarm" — Bucureşti.
Ing. VALERIA SĂNDULESCU, Institutul de Cercetări pentru Coloranţi — Bucureşti.

evoluţia în timp a acestora, atît în limbile de circulaţie internaţională, cît şi în limba română, denumirile comerciale ale diferitelor firme, cît şi semnificaţia codificării acestora.

Prin consultarea articolelor publicate în anii 1950—1980 şi a terminologiei adoptate de Chemical Abstracts în această perioadă, se constată prezenţa a 16 denumiri utilizate în limba engleză pentru noţiunea de albitor optic [3].

Frecvenţa apariţiei acestora în intervalul de timp menţionat este prezentată în tabelul 1.

Analizînd datele prezentate în tabelul 1 se observă că, din cele 16 denumiri propuse de diferiţi cercetători, 7 au avut o existenţă foarte scurtă, nemaifiind practic utilizate după 1960.

Denumirile de „optical bleaching agent" şi „brightening agent" au , de asemenea, o apariţie limitată sau în declin în decursul anilor.

Denumirea de „fluorescent brightening agent" sau „fluorescent brightener", deşi are o utilizare limitată — reprezentînd doar 11,8% din totalul menţiunilor bibliografice — este adoptată în decursul timpului de un număr din ce în ce mai larg de cercetători, probabil şi din cauza utilizării acesteia în cărţile de referinţă [4], ceea ce a condus la o largă difuzare a termenului.

Utilizată de cercetătorii britanici S o m e r s şi D o r s e t în 1953—1954 [5, 6] şi apoi de japonezii Y a b e şi H a y a s h i în 1957 [7], denumirea de „fluorescent whitening agent — FWA" este abandonată pînă în 1968, cînd revine şi se impune prin preluarea acesteia şi de către marile firme producătoare de coloranţi, ca Geigy [8], Hickson [9], Bayer [10], American Cyanamide [11], Nippon Koyaku, [12], Nisso Chemical Industry [13], Sumitomo [14] Sandoz [15], Fuji Photo Film [16], ICI [17], şi, apoi, practic, de toate marile concerne. În perioada 1971—1980 este folosită în circa 83% din semnalările bibliografice, putîndu-se practic considera că „fluorescent whitening agent — FWA" a devenit denumirea generică în limba engleză a albitorilor optici.

Denumirea de „fluorescent brightening agent", deşi a mai fost semnalată, ea aparţine unor cercetători din Polonia [18, 19], Spania [20], Cehoslovacia [21, 22] şi cu totul accidental firmelor Sumitomo, Showa şi Mitsui din Japonia. Din prospectele firmelor producătoare de detergenţi se constată că termenul de „bleaching agent" se utilizează în prezent pentru produsele de albire chimică prin procedee distructive (perborat de sodiu, hidrosulfit de sodiu etc.), în sensul de decolorare la alb [23].

Acest studiu şi-a propus precizarea acestor lucruri şi din motivul, cu totul regretabil, că semnalările în limba engleză a articolelor publicate în România s-au făcut prin utilizarea unor denumiri depăşite şi abandonate în literatura de specialitate. Astfel, s-au utilizat termenii de „brightening agent" [24] după 8 ani de la abandonarea acestuia pe plan internaţional şi de „optical bleaching agent", în suita unor articole publicate după 1980, după circa 20 de ani de la dispariţia acestuia din terminologia tehnică de limbă engleză. Aceste erori aparţin, în general, şi altor ţări din Europa de est, ca : U.R.S.S. Cehoslovacia, Polonia şi Ungaria.

Pentru completare, se menţionează că, în limba germană, se utilizează, pentru această clasă de coloranţi, termenul de „optische Aufheller", renunţîndu-se la „optische Bleichmittel", în ţările de limbă franceză „agente d'azurage optique" şi „agent de blanchiment optique", în italiană „sbiancanti fluorescenti" şi „condeggianti ottici", iar în limba rusă „opticeski otbelivaiuscie vescestva".

Tabelul 1

DENUMIREA ALBITORILOR OPTICI ÎN ANII 1950—1980 ÎN CHEMICAL ABSTRACTS

Nr. crt.	Denumire	Număr de menţiuni					
		1950—1960	1961—1965	1966—1970	1971—1980	1950—1980	%
1	Optical bleaching ag*	2	10	—	—	12	4,9
2	Optical bleaches	6	—	—	—	6	2,5
3	Optical brightening ag.	7	10	7	4	28	11,4
4	Optical whitening ag.	—	1	—	—	1	4,4
5	Bleaching ag.	2	—	1	—	3	1,2
6	Brightening ag.	3	4	2	1	10	4,1
7	Whitening ag.	1	1	—	—	2	0,8
8	Whitening material	3	—	—	—	3	1,2
9	Fluorescent ag.	3	—	—	—	3	1,2
10	Fluorescent dyes	—	1	—	—	1	0,4
11	Fluorescent bleaching dyes	1	—	—	—	1	4,4
12	Fluorescent brightening ag.	1	3	7	18	29	11,8
13	Fluorescent whitening ag.	3	—	25	114	142	58,2
14	Fluorescent optical bleaching ag.	1	—	—	—	1	0,4
15	Fluorescent white dyes	1	—	—	—	1	0,4
16	White fluorescent ag.	1	—	—	—	1	0,4
	Total:	35	30	42	137	244	100

* ag. = agent

În România, după o primă perioadă de confuzie, cînd s-au utilizat termeni ca „agent de înălbire", „agent de îmbinare a luciului", „agent de mărire a gradului de alb", „substanţă de albire optică luminiscentă" şi „agent modern de albire optică" s-au impus două denumiri, şi anume: de „înălbitor optic" şi „albitor optic". Trebuie menţionat faptul că, în una din primele semnalări ale acestor produse în literatura română de specialitate, s-au făcut confuzii şi în ceea ce priveşte rolul acestor produse, considerîndu-se că printre primii agenţi de albire optică este albastrul de rufe [25].

Mult timp, albitorii optici nu s-au utilizat decît ca produse auxiliare, deşi intrarea lor în această categorie s-a făcut dintr-o eroare. Aceasta provine de la faptul că ei erau folosiţi la început ca produse auxiliare de albire, care permiteau utilizarea empirică a unei cantităţi minime determinate de substanţă pentru a reduce durata de albire şi a conduce la un efect de alb final cu un plus de menajare a suportului. Din acest motiv, s-a adoptat pe nedrept numele de agent de albire optică (optische Bleichmittel) [26].

În lucrări publicate în perioada 1968—1971, se utilizează termenul de „albitor optic" [27, 28], dar, o dată cu introducerea în fabricaţia industrială a acestor produse, denumirea de „înălbitor optic" se răspîndeşte în rîndul specialiştilor de la întreprinderea producătoare — „Sintofarm"—Bucureşti, Laboratorul de Aplicare Industrială a Coloranţilor, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice [24, 29—32].

Se constată, însă, că lucrările din mediul universitar de la Bucureşti [28, 32—33], Iaşi [34], Timişoara [35], de la Institutul de Cercetări Chimice—Bucureşti [36—38] şi, apoi, şi de la întreprinderea producătoare „Sintofarm"—Bucureşti [39—40] utilizează termenul de „albitor optic".

În unele lucrări, apar simultan cele două denumiri [29], iar alţi autori le utilizează în diferite articole şi etape pe ambele.

Se observă, totuşi, în ultimul deceniu utilizarea preponderentă a termenului de „albitor optic", atît în lucrări originale, cît şi în unele traduceri [4].

Termenii de „înălbi-înălbire" denumesc o acţiune de decolorare la alb, în sensul cuvîntului englez „bleaching", deci nu reprezintă practic mecanismul de acţiune a acestor produse. De asemenea, termenul de „înălbire" reprezintă, ca noţiune tehnică, pe lîngă albire prin decolorare şi creşterea forţată la întuneric a unor legume [42].

Utilizarea termenului de „înălbitor optic" creează dificultăţi şi în ceea ce priveşte topica frazei. Astfel, atunci cînd se utilizează două produse de albire diferite ca principiu de acţiune şi efecte — ca înălbitorii optici şi albitorii chimici —, se poate spune „utilizarea înălbitorilor chimici şi a albitorilor optici", dar cînd este vorba de acţiunea în sine, nu se poate spune „aplicarea tratamentelor de albire chimică şi înălbire optică", ci, aşa cum de fapt apare chiar în aceeaşi lucrare [43], aplicarea tratamentelor de albire chimică şi optică.

Albitorii optici sînt numiţi şi „iluminanţi optici" (optische Aufheller). Această exprimare este improprie, căci produsul nu creşte sensibil luminozitatea ţesăturilor. Efectul propriu-zis trebuie căutat mai

Tabelul 2

DENUMIREA COMERCIALĂ A ALBITORILOR OPTICI

Nr. crt.	Ţara	Firma	Denumirea
1	Anglia	Holliday	Blancol
2	Anglia	Hicksons	Cellumil Solium
3	Anglia	Hicksons	Photine
4	Anglia	ICI	Fluolite
5	Cehoslovacia	Chempol	Rylux
6	Elveţia	Sandoz	Leukophor Leucophor Sandowhite
7	Elveţia	Geigy	Tinopal
8	Elveţia	CIBA	Uvitex
9	Franţa	Copci	Coptine
10	Franţa	Francolor	Fluotéx
11	India	Amar	Amarwhite
12	Italia	Sigma	Optiblanc
13	Japonia	Daito Chemical Ind. Co.	Daitophor
14	Japonia	Choria Chemical	Illuminarli
15	Japonia	Nippon Kayaku	Kayaphor Mikewhite
16	Japonia	Mitsui Chemical Industry	Mikophor Mikephor
17	Japobia	Sumitomo Co.	Whitex
18	Japonia	Showa	Hakkol
19	Japonia	Kamada Shokai	Hakugen
20	Japonia	Nippon Kayaku	Kaycoll
21	Olanda	Heubreek	Lumpihor
22	Olanda	Color Delft	Delftwhite
23	Polonia	Ciech	Heliofor
24	R. D. Germană	Bitterfeld	Weisstöner
25	R. F. Germania	Gessler	Aufheller
26	R. F. Germania	Bayer	Blankophor Ultrazan
27	R. F. Germania	Büsing	Weissverstärker
28	R. F. Germania	BASF	Ultraphor Blankit Palanilweise Ultraweiss
29	R. F. Germania	Hoechst	Hostalux
30	România	Sintofarm	Stralex
31	S.U.A.	Industr. Chemical Dayes Co.	Atlantic whitener
32	S.U.A.	General Dyestuffs Co.	Blancophor Antara Brightener Brightener Tintofan
33	S.U.A.	Arcansas Co.	Dergopal
34	S.U.A.	Continental Chemical Co.	Conioflor
35	S.U.A.	Organic Chemical Co.	Orco Synthrowhite
36	S.U.A.	Du Pont	Pontamine whit Paperwhite
37	S.U.A.	Feeley	Feloowhite
38	S.U.A.	Emkay Chemical	Emkatint
39	S.U.A.	Amer. Cyanamid Comp.	Branco Calcofluor Calcofluorwhite Fluorwhite
40	S.U.A.	Verona Pharma Chem. Co.	Phorwhite
41	Ungaria	Chemolimpex	Optinol
42	U.R.S.S.		Belofor

degrabă în compensarea deficitului de albastru, deci în azurare, fără să se producă creşterea efectului de gri, respectiv grizarea suplimentară, ca la un produs de albăstrire. Un albitor optic va fi, deci, mai degrabă un „azurant care nu grizează" [44].

Se propune adoptarea, atît din motive lingvistice, cît şi din cele rezultate din analiza tehnică a fenomenelor fizice de acţiune şi evoluţie istorică, a denumirii de albitor optic — A.O.

Se propune, de asemenea, pentru diferenţierea celor patru procedee de albire, utilizarea termenilor de albire fotochimică — A.F. şi albire chimică — A.C., pentru procedeele distructive, şi albire prin compensare optică, pentru procedeele nedistructive. Albirea prin compensare optică simplă se realizează cu coloranţi de compensare optică (ultramarin) — C.C.O. şi cu albitori optici — A.O., care realizează o albire prin compensare optică fluorescentă.

În ceea ce priveşte denumirile comerciale ale albitorilor optici, se constată o mare diversitate a acestora, aşa cum rezultă din tabelul 2.

În România, prima denumire comercială a fost de Albaton, fiind cunoscute produsele Albaton 2A, 2N, 4A, 2M2A, 2DR2S, 2Met2A, denumire de la care se păstrează şi numele actual al instalaţiei de sinteză a albitorilor optici de la Intreprinderea „Sintofarm"—Bucureşti. La începutul deceniului al 8-lea se introduce denumirea comercială de Stralex, sub care se produc şi azi albitorii optici româneşti.

În ceea ce priveşte semnificaţia codificării diverselor produse din clasa albitorilor optici, se observă că există ţări care au elaborat un sistem de codificare logică, fiecare literă sau cifră avînd o semnificaţie precisă. Astfel, în U.R.S.S. — după denumirea de belofor (de la cuvîntul rus „belîi" = alb şi grecescul „foros" = puritate) [43] — apar o serie de litere şi cifre, care au următoarele semnificaţii:

— prima literă care apare după belofor semnifică nuanţa de alb:

K — alb roşiatic;
S — alb albăstrui;
Z — alb verzui;
O — alb neutru;

— înaintea primei litere pot apărea cifre care delimitează mai clar nuanţa de alb, de exemplu 2K, 4K (cu excepţia cifrei 3);

— a doua literă semnifică natura fibrelor sau materialelor ce se albesc:

A — mătase acetat şi triacetat;
B — hîrtie şi pastă chimică de hîrtie;
V — fibre viscoză în masă;
D — detergenţi;
L — fibre poliesterice (Lavsan);
M — fibre chimice în masă;
N — fibre PNA (nitron);
P — fibre poliamidice;
C — fibre celulozice;
S — lînă şi mătase naturală.

La albitorii optici produşi în România, de tip bistriazinilaminostilbendisulfonic, TAS-DS, codificarea este de natură istorică, semnificînd diverse aspecte legate de natura substituenţilor, domeniul de utilizare sau o îmbinare a acestor elemente. Astfel, la produsele iniţiale de tip Albaton, 2A2N arată că în moleculă există doi substituenţi de tip anilină şi doi de tip aminic (—NH_2), 4A arată existenţa a patru substituenţi de tip anilină, 2M2A — doi substituenţi de tip morfolină şi doi de tip anilină etc. La produsele de tip Stralex semnificaţia codificării este redată în tabelul 3.

În concluzie, denumirea adoptată a albitorilor optici în literatura ştiinţifică şi tehnică de limbă engleză este de „fluorescent whitening agents" — FWA, „bleaching agent" desemnînd termenul de albitor chimic.

În România, se propun adoptarea termenului de albitor optic — A.O. şi renunţarea definitivă la denumirea improprie de înălbitor optic. De asemenea, se propune adoptarea unitară a noţiunilor de albire fotochimică, albire chimică, albire prin compensare optică de tip simplu cu coloranţi de compensare optică — C.C.O. şi de tip fluorescent cu albitori optici — A.O.

În ceea ce priveşte denumirile comerciale, se propune — din motive practice — păstrarea denumirilor istorice, concomitente însă, noile produse care vor fi fabricate şi omologate să fie codificate cu simboluri logice, conform unei clasificări unitare internaţionale.

Tabelul 3

SEMNIFICAŢIA CODIFICĂRII PRODUSELOR DE TIP STRALEX

Nr. crt.	Tip Stralex	Kl. 80	C.I	Semnificaţie
1	UN	361—9—08	131, 136	universal
2	MEM	361—9—05	114	acid metanilic-monoetanolamină
3	MED	301—9—01	24	acid metanilic-dietanolamină
4	MEF	361—9—26	—	acid metanilic morfolină
5	MEA	361—9—19	—	acid metanilic-anilină
6	AS-L	363—9—10	—	anilină-ac. sulfanilic-lichid
7	OTS	361—9—20	—	ortotoluidină-ac. sulfanilic
8	HAN	361—9—03	49, 204	hîrtie-anilină-amoniac
9	DPA	363—9—01	9	detergent- — patru anilină
10	HF	—	—	hîrtie fotografică
11	MD	361—9—10	123, 244, 260	morfolină-detergent

Bibliografia articolului, la p. 43

TITUS CONSTANTINESCU
ELENA BARON
CARMEN FĂRĂIANU
EMIL POPA
ŞTEFANIA RĂDULESCU
LUMINIŢA VLĂDESCU
ANTON CIUCU
SABIN IONESCU

Catalaza din deşeurile de micelii rezultate din procesul de fabricare a penicilinei G

C.Z.: 66.097.1:615.779.932

Din deşeurile de micelii rezultate de la fabricarea penicilinei G s-a izolat CAT de calitate tehnică (cu o activitate enzimatică de circa 20 000—30 000 u/g), produs care a fost purificat în continuare prin demineralizare (obţinîndu-se CAT cu o activitate enzimatică de circa 70 000—80 000 u/g). Produsul a fost caracterizat prin analize fizico-chimice şi prin cromatografie pe strat subţire.

Technical grade CAT (about 20 000—30 000 u/g enzymatic activity) was isolated from micellar wastes resulted from the production of penicillin G; the product was further purified by demineralization (the enzymatic activity of CAT increased to about 70 000—80 000 u/g). The product was characterized by physico-chemical analyses and thin layer chromatography.

Из отходов мицелий от производства пенициллина Г была выделена CAT технического качества (его энзиматическая активность составляет примерно 27—30 тыс u/г, который очищали за счёт деминерализации, получая CAT с энзиматической активностью 80 тыс u/г. Продукт был охарактеризован при помощи физико-химических анализов, а также тонкослойной хроматографии.

Catalaza (CAT) sau H_2O_2:H_2O_2-oxidoreductaza (E.C.1.11.1.6.) [1, 2], se obţine curent prin izolare din ficatul de bovine, sau prin culturi de microorganisme, de regulă fungi (în special *Aspergillus niger*) [1—3].

CAT a fost evidenţiată în organismul multor mamifere, în plante, în sîngele uman, în bacterii, fungi etc., efectuîndu-se studii detaliate privind structura acesteia în funcţie de sursă şi modul de izolare, care în unele cazuri îi schimbă proprietăţile [4—13].

CAT poate principial să catalizeze două tipuri de reacţii: a) descompunerea apei oxigenate în oxigen molecular şi apă (reacţie principală, „activitate catalazică"); b) oxidarea în prezenţă de peroxizi a unor substraturi (reacţie secundară, „activitate peroxidazică") [8, 14, 15].

Aceste două funcţii ale CAT sînt corelate între ele, prima predominînd [8, 14, 15].

În afara aplicaţiilor biochimice şi medicale, CAT este recomandată, în special, în scopul sterilizării laptelui în prezenţă de apă oxigenată sau pentru conservarea unor alimente prin cuplaj cu glucozoxidază (GOD) [2, 3].

Ca urmare a celor două tipuri de reacţie în care CAT poate fi implicată, acestei enzime i se pot găsi şi alte utilizări, cu condiţia de a se soluţiona problema rentabilizării procesului de obţinere dintr-o sursă accesibilă printr-un procedeu simplu, care să ofere cantităţi mari de produse de diferite calităţi.

Deoarece cercetările privind posibilitatea de valorificare a deşeurilor de micelii rezultate din procesele fermentative de obţinere a antibioticelor au evidenţiat, în cazul celui din care rezultă penicilina G, că ele conţin CAT, s-a studiat posibilitatea izolării acestei enzime, astfel încît acestea să poată reprezenta o sursă de materie primă în vederea obţinerii CAT.

În urma experimentărilor efectuate, a fost elaborat un procedeu care permite obţinerea CAT din deşeurile menţionate [16].

Prin acest procedeu se realizează într-o primă etapă un produs de calitate tehnică cu „activitate catalazică" satisfăcătoare (circa 2.10^4—3.10^4 u/g), care în continuare a fost prurificat prin demineralizare, activitatea enzimatică crescînd (circa $7 \cdot 10^4$ u/g—8.10^4 u/g) [16].

CAT (produs tehnic) obţinută a fost utilizată cu rezultate bune în procesul enzimatic de obţinere a acidului gluconic prin oxidarea glucozei în prezenţă de GOD (CAT protejează GOD, faţă de apa oxigenată rezultată din proces, aceasta fiind descompusă de către CAT, pe măsură ce se formează [17, 18].

Procedeul pentru obţinerea CAT [16] permite realizarea unei cantităţi importante de produs şi, în acelaşi timp, o rentabilizare mai bună a procesului de obţinere a penicilinei G, prin valorificarea şi a deşeurilor de micelii.

Dr. chim. TITUS CONSTANTINESCU, chim. EMIL POPA şi ing. ŞTEFANIA RĂDULESCU, Academia Română — Bucureşti. Institutul de Chimie Fizică.
Chim. ELENA BARON, Institutul de Cercetări Alimentare — Bucureşti.
Dr. chim. LUMINIŢA VLĂDESCU şi dr. chim. ANTON CIUCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. SABIN IONESCU, Întreprinderea de Antibiotice — Iaşi.
Chim. CARMEN FĂRĂIANU, Institutul Geologic Bucureşti.

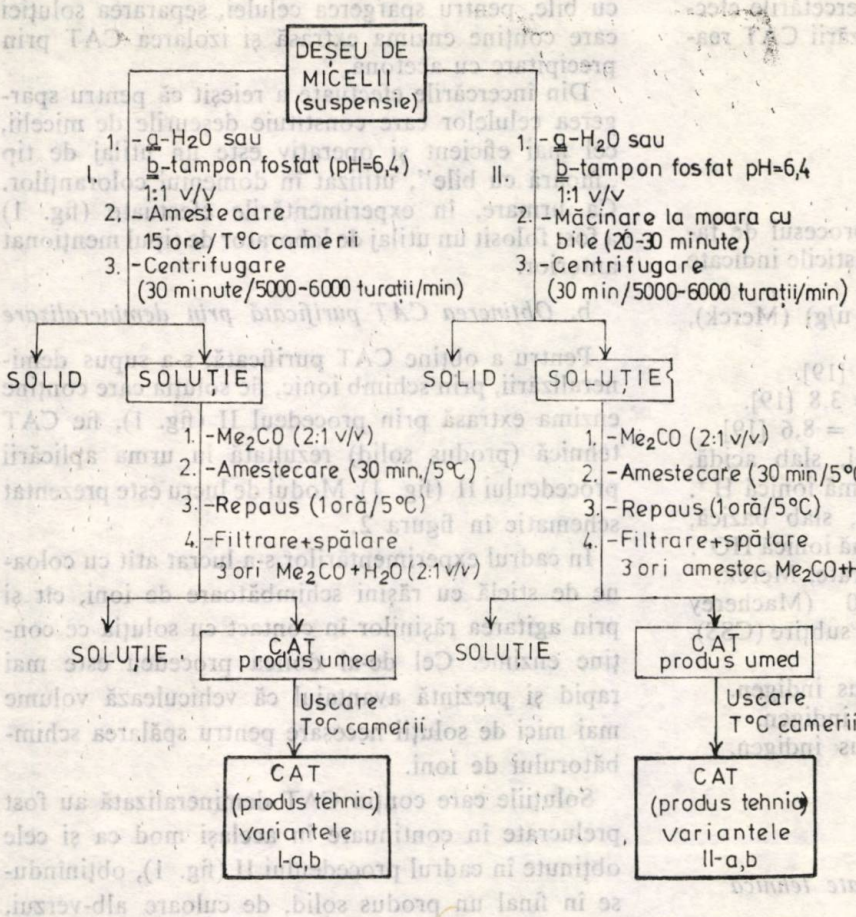


Fig. 1. Modul de lucru abordat în experimentări pentru obținerea CAT din deșeurile de micelii. Me_2CO = acetonă

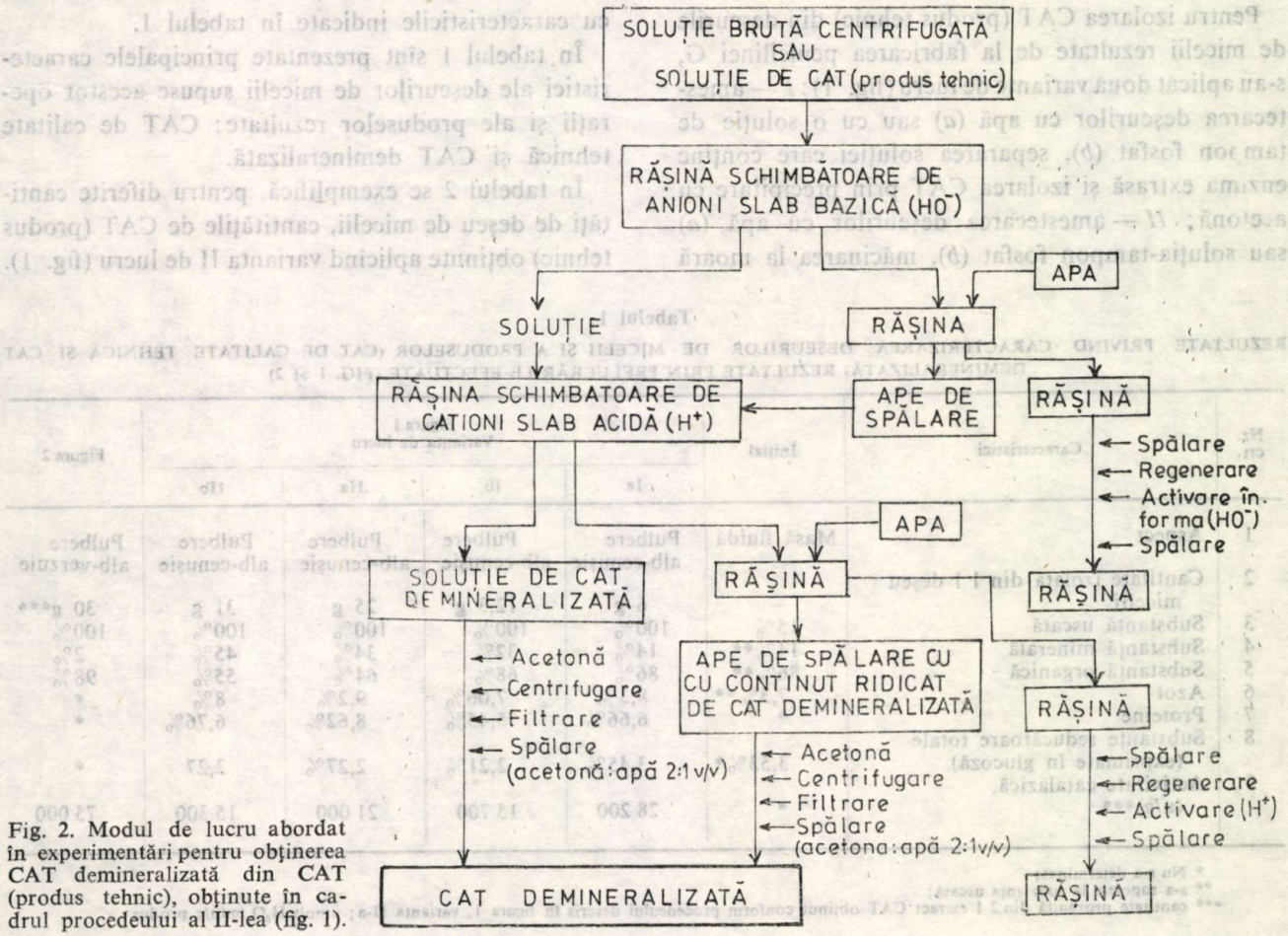


Fig. 2. Modul de lucru abordat în experimentări pentru obținerea CAT demineralizată din CAT (produs tehnic), obținute în cadrul procedeului al II-lea (fig. 1).

În această lucrare vor fi detaliate cercetările efectuate în direcţia obţinerii şi caracterizării CAT realizate prin acest procedeu [16].

Partea experimentală

Reactivi

— Deşeul de micelii rezultat din procesul de fabricare a penicilinei G, avînd caracteristicile indicate în tabelul 1;
— CAT produs pur (circa 20.10^6 u/g) (Merck),
— Acetonă p.a., produs indigen.
— Tampon fosfat (1 M) *p*H = 6,4 [19].
— Tampon acetat (0,02 M), *p*H = 3,8 [19].
— Tampon veronal (0,05 M), *p*H = 8,6 [19].
— Răşină schimbătoare de cationi, slab acidă, Vionit CC-11 (produs indigen), în formă ionică H^+.
— Răşină schimbătoare de anioni, slab bazică, Vionit AS-14 (produs indigen), în formă ionică HO^-.
— Silicagel GF_{254}, plăci gata preparate, Merck.
— Carboximetilceluloză MN 300 (Macherey Nagel) pentru cromatografie pe strat subţire (CSS).
— Ninhidrină p.a. (Merck).
— Apă oxigenată 30% p.a., produs indigen.
— Iodură de potasiu, p.a., produs indigen.
— Acid acetic glacial, p.a., produs indigen.
— Amidon p.a., produs indigen.

Modul de lucru

a. *Obţinerea CAT produs de calitate tehnică*

Pentru izolarea CAT (produs tehnic) din deşeurile de micelii rezultate de la fabricarea penicilinei G, s-au aplicat două variante de lucru (fig. 1): *I* — amestecarea deşeurilor cu apă (*a*) sau cu o soluţie de tampon fosfat (*b*), separarea soluţiei care conţine enzima extrasă şi izolarea CAT prin precipitare cu acetonă; *II* — amestecarea deşeurilor cu apă (*a*) sau soluţia-tampon fosfat (*b*), măcinarea la moară cu bile, pentru spargerea celulei, separarea soluţiei care conţine enzima extrasă şi izolarea CAT prin precipitare cu acetonă.

Din încercările efectuate a reieşit că pentru spargerea celulelor care constituie deşeurile de micelii, cel mai eficient şi operativ este un utilaj de tip „moară cu bile", utilizat în domeniul coloranţilor. Ca urmare, în experimentările efectuate (fig. 1) a fost folosit un utilaj de laborator de tipul menţionat anterior.

b. *Obţinerea CAT purificată prin demineralizare*

Pentru a obţine CAT purificată, s-a supus demineralizării, prin schimb ionic, fie soluţia care conţine enzima extrasă prin procedeul II (fig. 1), fie CAT tehnică (produs solid) rezultată în urma aplicării procedeului II (fig. 1). Modul de lucru este prezentat schematic în figura 2.

În cadrul experimentărilor s-a lucrat atît cu coloane de sticlă cu răşini schimbătoare de ioni, cît şi prin agitarea răşinilor în contact cu soluţia ce conţine enzime. Cel de-al doilea procedeu este mai rapid şi prezintă avantajul că vehiculează volume mai mici de soluţii necesare pentru spălarea schimbătorului de ioni.

Soluţiile care conţin CAT demineralizată au fost prelucrate în continuare în acelaşi mod ca şi cele obţinute în cadrul procedeului II (fig. 1), obţinîndu-se în final un produs solid, de culoare alb-verzui, cu caracteristicile indicate în tabelul 1.

În tabelul 1 sînt prezentate principalele caracteristici ale deşeurilor de micelii supuse acestor operaţii şi ale produselor rezultate: CAT de calitate tehnică şi CAT demineralizată.

În tabelul 2 se exemplifică, pentru diferite cantităţi de deşeu de micelii, cantităţile de CAT (produs tehnic) obţinute aplicînd varianta II de lucru (fig. 1).

Tabelul 1

REZULTATE PRIVIND CARACTERIZAREA DEŞEURILOR DE MICELII ŞI A PRODUSELOR (CAT DE CALITATE TEHNICĂ ŞI CAT DEMINERALIZATĂ) REZULTATE PRIN PRELUCRĂRILE EFECTUATE (FIG. 1 ŞI 2)

Nr. crt.	Caracteristici	Iniţial	Figura 1 Varianta de lucru				Figura 2
			Ia	Ib	IIa	IIb	
1	Aspect	Masă fluidă	Pulbere alb-cenuşie	Pulbere alb-cenuşie	Pulbere alb-cenuşie	Pulbere alb-cenuşie	Pulbere alb-verzuie
2	Cantitate izolată din 1 l deşeu micelii	—	6 g	12,3 g	25 g	31 g	30 g***
3	Substanţă uscată	15%	100%	100%	100%	100%	100%
4	Substanţă minerală	14%**	14%	32%	34%	45%	2%
5	Substanţă organică	86%**	86%	68%	64%	55%	98%
6	Azot	7,3%**	8,3%	7,06%	9,2%	8%	*
7	Proteine	*	6,66%	5,45%	8,62%	6,76%	*
8	Substanţe reducătoare totale (exprimate în glucoză)	3,53%*	3,45%	2,21%	2,27%	2,27	*
9	Activitate catalazică, (u/g)***	*	28 200	15 700	21 000	15 300	75 000

* Nu s-a determinat;
** s-a raportat la substanţa uscată;
*** cantitate provenită din 2 l extract CAT obţinut conform procedeului descris în figura 1, varianta II-a; μmoli H_2O_2/min/g produs

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND CANTITĂȚILE DE CAT DE CALITATE TEHNICĂ OBȚINUTĂ APLICÎND SECVENȚA DE LUCRU PREZENTATĂ ÎN FIGURA 1 (VARIANTA a II-a)

Nr. crt.	Deșeu de micelii în lucru, l	CAT-produs tehnic	
		kg	activitate catalazică (u/g)x
1	1	0,025	21 000
2	2	0,054	28 000
3	5	0,120	32 000
4	10	0,261	25 000

* μ/moli H_2O_2/min/g

Metode de analiză

Pentru determinarea „activității catalizice" a CAT obținute prin procedeul menționat în figura 1 s-a aplicat metoda spectrofotometrică în UV citată de literatura de specialitate [1, 2, 20].

Conținutul în substanță uscată și, respectiv, în apă s-a determinat prin condiționarea probelor în etuvă la 100—105°C pînă la greutate constantă.

Conținutul în substanță minerală și, respectiv, în cea organică s-a determinat prin calcinare la circa 600°C, pînă la greutate constantă.

Conținutul în azot total s-a determinat prin metoda Kjeldahl [21].

Conținutul în substanțe reducătoare totale (exprimată în glucoză) s-a determinat prin metoda Schoore [21].

Conținutul în proteină s-a determinat spectrofotometric în vizibil, prin metoda Loury modificată [22].

CAT obținută prin varianta a II-a (din apă + măcinare, fig. 1) s-a analizat prin CSS comparativ cu CAT produs pur, pentru a se obține informații privind compoziția în compuși de tip proteic în următoarele condiții de lucru: a) *fază staționară* carboximetilceluloză depusă din suspensie apoasă (10 g + 60 ml apă/l placă din sticlă de 13/18 cm), după care, plăcile au fost uscate circa 48 h la temperatura camerei: b) *faza mobilă*, soluție-tampon veronal *p*H = 8,6 sau acetat, *p*H = 3,8 (ascendent, unidimensional pe o distanță de circa 15 cm în atmosferă nesaturată); c) *detectare* prin pulverizare cu soluții de reactivi specifici pentru aminoacizi și/sau proteine (ninhidrină soluție 1% în acetonă, după care placa a fost încălzită circa 15—20 min, în etuvă, la 100—105°C) și pentru CAT (apă oxigenată, soluție apoasă 0,1%, repaus circa 10 min după care placa a fost pulverizată din nou cu o soluție 1% de iodură de potasiu în 20 ml apă + 80 ml acid acetic glacial, petele reprezentînd CAT apărînd decolorate pe fondul galben-brun. Detecția poate fi continuată printr-o nouă pulverizare cu o soluție de 1% amidon, în prealabil filtrată, petele reprezentînd CAT colorîndu-se în albastru.

Pentru certificarea detecției CAT, prin procedeul menționat, acesta s-a efectuat înainte și după încălzirea în prealabil a plăcii cromatografice la circa 100°C, prin încălzire CAT pierzîndu-și activitatea enzimatică specifică, de a descompune apa oxigenată [1, 2].

În figura 3 se prezintă rezultatul analizei CSS condițiile de lucru menționate.

Rezultate și discuții

a. *Cu privire la varianta optimă de lucru pentru obținerea CAT din deșeurile de micelii rezultate de la fabricarea penicilinei G.*

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele experimentărilor aplicînd cele două variante de lucru pentru obținerea CAT (I a, b și II a, b, fig. 1).

Din datele prezentate în figura 1 se constată:

— cantitatea de produs solid (CAT de calitate tehnică) izolat dintr-un litru de deșeu de micelii este mai mare în cazul variantei II (în care s-a introdus și măcinarea la moara cu bile), comparativ cu varianta I (în care nu s-a aplicat măcinarea la moara cu bile);

— produsul CAT conține mai multe substanțe minerale și, respectiv, mai puțină din cea organică în cazul variantelor b) (extracție în tampon fosfat), comparativ cu variantele a) (extracție în apă), ceea ce se reflectă în mod firesc și în ceea ce privește conținutul în proteine, substanțe reducătoare, compuși organici cu azot și „activitate catalazică".

Aceste rezultate se pot explica după cum urmează:

— în cazul extracției fie în apă, fie în tampon fosfat, precedată de o măcinare la moara cu bile, concomitent cu favorizarea trecerii CAT din celule (enzima fiind „endocelulară") are loc și o eliberare a altor substanțe nedorite (organice și/sau anorganice), conducînd în final la un spor de produse precipitabile cu acetonă, ceea ce se reflectă într-o cantitate mai mare de produs izolat;

— în cazul extracției în tampon fosfat (varianta II) crește conținutul în substanță minerală prin aportul adus și de fosfat, precipitabil cu acetona din soluția apoasă.

— conținutul mai mare sau mai mic în substanță organică și, respectiv, în compuși de tip proteic, deci și în CAT, este condiționat de un conținut mai mare sau mai mic în substanțe minerală, ceea ce se reflectă și în ceea ce privește „activitatea catalazică". Acesta scade odată cu creșterea conținutului în compușii minerali.

Ca urmare a acestor rezultate, se apreciază că varianta a II-a (fig. 1) (extracția în apă, precedată de măcinarea la moara cu bile) este cea mai adecvată pentru a obține CAT de calitate tehnică, satisfăcătoare și într-o cantitate mare, concomitent cu evitarea consumului de fosfat [16].

În tabelul 2 se prezintă spre exemplificare cantitățile de CAT (produs tehnic) obținut din deșeuri de micelii, aplicînd varianta de lucru a II-a (fig. 1).

Din datele prezentate în acest tabel rezultă că se obțin cantități relativ reproductibile de produs (CAT), diferențele putînd fi apreciate ca urmare a eterogenității materialului prelucrat și a diferențelor provenite de la o șarjă la altă șarjă de deșeuri de micelii.

CAT (produs tehnic) obținut în aceste condiții (varianta a II-a fig. 1) a putut fi în continuare purificată prin demineralizare [16].

În acest sens, se constată că procedeul prin schimb ionic (fig. 2) permite o îndepărtare avansată a compuşilor minerali, astfel încît produsul prelucrat în acest fel să aibă un conţinut mic de substanţe minerale (circa 2%, tabelul 1).

Demineralizarea CAT de calitate tehnică a avut ca rezultat creşterea „activităţii catalazice" (de la circa 2.10^4 la circa 8.10^4, tabelul 1) argumentînd eficienţa acestei prelucrări.

O purificare mai avansată a CAT demineralizate se poate realiza în continuare în funcţie de necesităţi prin procedeele specifice (în special prin „gel filtrare", reţinînd numai „speciile proteice cu activitate catalazică" [2].

O astfel de purificare poate conduce la o creştere a „activităţii catalazice" prin îndepărtarea şi a „speciilor proteice necatalazice" (prezente în produsul CAT — de calitate tehnică, după cum se va arăta în continuare).

b. *Cu privire la puritatea CAT (produs tehnic) obţinut din deşeurile de micelii rezultate de la fabricarea penicilinei G*

CAT de calitate tehnică obţinută prin varianta a II-a (fig. 1), cu caracteristicile menţionate în tabelul 1, a fost analizată prin CSS, comparativ cu o probă reprezentînd CAT pură (fig. 3).

Rezultatul acestei analize a condus la următoarele concluzii:

— CAT produs tehnic este relativ asemănător cu CAT produs pur;

— CAT produs tehnic conţine, după cum era şi de aşteptat, în cantitate mai mare mai multe specii de tip proteic (reacţie pozitivă la detecţie cu ninhidrină), comparativ cu CAT produs pur;

— „activitate catalazică" prezintă zonele cromatografice ninhidrin pozitive cu R_f mai mic;

În ceea ce priveşte „compuşii ninhidrin pozitivi", evidenţiaţi prin detecţie, după separare prin CSS, care să prezinte şi „activitate catalazică", s-a constatat că atît în cazul CAT izolate din deşeurile de micelii, cît şi în cel al produsului pur există cel puţin două din astfel de fracţiuni (fig. 3).

Certificarea „activităţii catalazice" a acestor fracţiuni s-a efectuat prin pulverizare cu apă oxigenată, înainte şi după încălzire.

În cazul încălzirii prealabile a plăcii cromatografice, testul menţionat a fost negativ, ceea ce argumentează în favoarea prezenţei „speciilor proteice de tip enzime", care se denaturează prin încălzire.

De altfel, acelaşi test aplicat celor două probe de CAT ca atare dizolvate în apă (necromatografiate) a condus la rezultate identice, certificînd în ambele cazuri prezenţa enzimei (CAT), pe de o parte, iar pe de altă parte, faptul că zonele separate ulterior din aceasta prin CSS au fost corect atribuite speciilor CAT.

Prezenţa celor două fracţiuni reprezentînd „specii proteice cu „activitate CAT" nu a putut fi explicată, acest lucru putîndu-se datora fie CAT în funcţie de sursa din care a provenit, fie unui proces fizico-chimic, ca urmare a prelucrărilor aplicate.

c. *Posibilitatea de corelare a procesului de obţinere a CAT cu cel prin care se realizează penicilina G*

În figura 4 s-a arătat o modalitate de corelare a procesului de obţinere a CAT cu cel prin care se realizează penicilina G.

În acest fel, se realizează o valorificare eficientă a deşeurilor de micelii atît prin obţinerea CAT (cu destinaţie pentru diferite domenii), cît şi prin obţinerea unui hidrolizat proteic şi/sau de aminoacizi, care poate fi reciclat în acelaşi proces, sau poate fi utilizat pentru alte procese fermentative

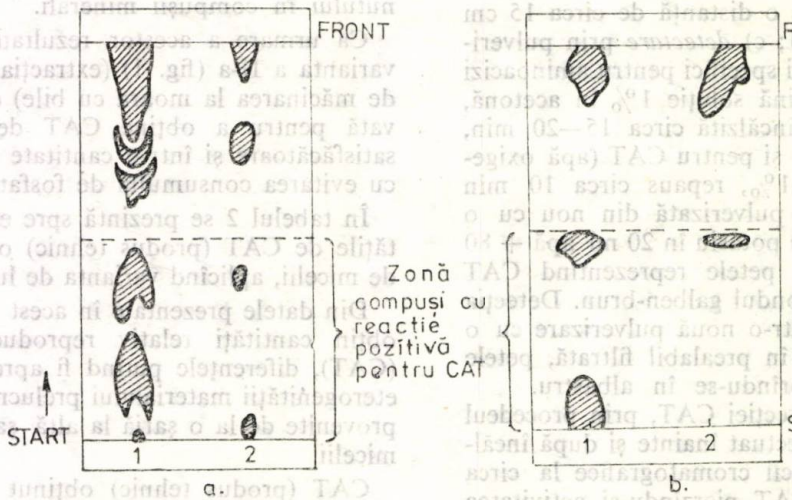


Fig. 3. Separarea prin CSS pe carboximetilcelulază a unor „compuşi ninhidrin pozitivi": *a* — fază mobilă tampon $pH = 3,8$; *b* — fază mobilă tampon $pH = 8,6$; *1* — CAT — de calitate tehnică din deşeurile de micelii (fig. 1, varianta a II-a); *2* — CAT pură.

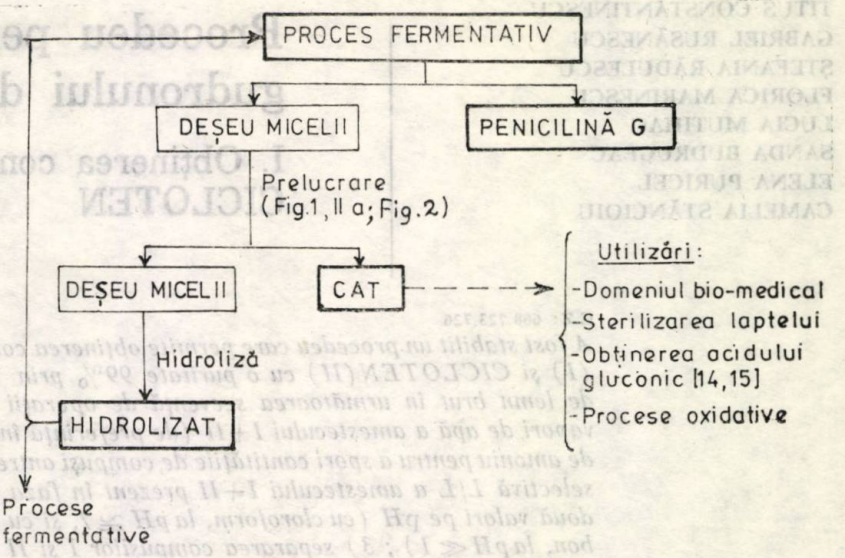


Fig. 4. Completarea procesului de obținere a penicilinei G cu valorificarea deșeurilor de micelii rezultate din acesta.

Concluzii

În urma cercetărilor efectuate a fost stabilit un procedeu simplu care permite obținerea CAT de calitate tehnică (cu activitate de circa 2.10^4 u/g—3.10^4 u/g), purificată prin demineralizare (cu activitate de circa 7.10^4 ug/—8.10^4 u/g).

Acest procedeu se poate corela cu ușurință cu procedeul de obținere a penicilinei G.

Bibliografie

1. * * * Worthington, ,,Enzimes and related biochemicals", catalog 1972, p. 83.
2. * * * ,,Handbook of Enzime Biotechnology, Editor Wieseman A., și Bioi M. I., John Wieley & Sons Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1975, p. 132
3. * * * The Merck Index, Eighth Edition, Merck & Co., INC., Rahway, New York, 1968, p. 218.
4. NISHIMURA, T. E., CARSON, N. S., și KOHARA, T., Arch. Biochem., Biophys., **108,** 1964, p. 452.
5. DEISSEROTH, A., și DONNCE, A., Arch. Biochem., Biophys., **131,** 1969, p. 18.
6. ZWEZ, M. S., CANTZ, M., KAUFMANN, H., Von-WARTBURG, P. Y. și AEBI, H., European J. Biochem., **11,** 1969, p. 49.
7. ALEXANDRESCU, V., Studii și Cercetări Biochim., **13,** nr. 3, 1970, p. 233.
8. HAJDU, Y., WYSS, S. R. și AEBI, H., European J. Biochem., **80,** 1977, p. 199.
9. HOLMES, S. R., și MASTERS, Y. C., Arch. Biochem. Biophys., **109,** 1965, p. 196.
10. JONES, P., și SUGGET, A., Bichem. J. **108,** 1968, p. 833; **110,** 1968, p. 621.
11. GIURCĂ, R., NICULESCU, S., SĂNDULESCU, C., BAY, .,E și ARSENE, M., Rev. Chim. (București), **36,** nr. 8, 1985, p. 719.
12. SĂNDULESCU, C., GIURCĂ, R., GHERGHEAȚĂ, E. și ARSENE, M. Rev. Chim. (București), **36,** nr. 12, 1985, p. 1 109
13. GHERGHEAȚĂ, E., ARSENE, M., SĂNDULESCU, C., NICULESCU S., și GIURCĂ R., Rev. Chim (București), **37,** nr. 8, 1986, p. 674.
14. CHANCE, B., Arch., Biochem., Biophys. **37,** 1952, p. 301.
15. BILL, S. A. și WILLIAMS, J. R., Biochem, J., **78,** 1961, p. 253
16. CONSTANTINESCU, T., BARON, E., FĂRĂIANU, C., POPA, E., RĂDULESCU, S., VLĂDESCU, L., CIUCU, A. și IONESCU, S., Brevet RO nr. 92899, 1987.
17. CONSTANTINESCU, T., BARON, E., FĂRĂIANU, C., POPA, E., RĂDULESCU, S., JURCOANE, S., VOCIU, M., VASU, S. și GHIOCEL, R. Brevet RO., nr. 92739, 1987.
18. CONSTANTINESCU, T., BARON, E., FĂRĂIANU, C., POPA E. și RĂDULESCU, S., Rev. Chim. (București) **41,** nr. 5—6, 1990, p. 476
19. MITRICĂ-KONDI N., Laboratorul Clinic – biochimie, Ed. Medicală, București, 1981, p. 44, 46, 47, 52.
20. * * * ,,Präparate Fur die Biochemie", Biochemica Merck, p. 22, 23.
21. ALBER, F., BĂRBULESCU, N., HÖLSZKY, C. și GREFF, C.,, Analiza chimică organică, Ed. Tehnică, București, 1970, p. 77, 267.
22. MILLER, L. G., Anal. Chem. **31,** 1959, p. 964.

Intrat în redacție: 13.III.1990

I. Prejmereanu: ,,Denumirea albitorilor optici" de la p. 34.

Bibliografie

1. DONZÉ, J. J., L'industrie textile, **5,** nr. 1 177, 1987, p. 519.
2. * * * Yearbook of Industrial Statistic 1980, 1987.
3. * * * Colecția Chemical Abstracts, **44,** 1950, – **91,** 1979.
4. * * * The Chemistry of Synthetic Dyes, V., Acad. Press, New York, London, 1971, p. 535.
5. SOMERS, J. A., Brit. Rayon Silk J., **30,** nr. 335, 1953, p. 62.
6. DORSET, B.L.M., Textile Mfr., **80,** 1954, p. 254.
7. YABE, A. și HAYASHI M., Kogyo Kayaku Zasshi, **60,** 1957, p. 740 și p. 1 546.
8. * * * Brevet Anglia, nr. 1 116 619, 1968 și 1 129 548, 1968.
9. * * * Brevet Anglia, nr. 1 021 193, 1966.
10. * * * Brevet Franța, nr. 1 533 141, 1968.
11. * * * Brevet R.F.G., nr. 2 005 511, 1970.
12. HIDEO, I. și NAOBUNI, T., Brevet Japonia, nr. 6 828 018, 1968 și nr. 6 828 019, 1968.
13. GINSHICHIRO, H., TUKESHI, K. și MORIO, N., Brevet Japonia, nr. 6 906 983, 1969.
14. KENRO, O. și KOICHIRO, I., Brevet Japonia, nr. 6 009 740, 1969 și nr. 4 020 664, 1970.
15. FLECK, F., Brevet Franța ,nr. 1 554 480, 1969.
16. HIROYUKI, A. și NOBUO, T., Brevet R.F.G., nr. 1 932 801, 1970.
17. NEVILLE, T., Brevet R.F.G., nr. 2 000 043, 1970.
18. RZESZOWSK, J., Brevet Polonia, C.A., **92,** 14526, 1980.
19. BALTOROWICZ, M. și RZESZOWSKI, J., Brevet Polonia nr. 96 553, 1976 și nr. 96 554, 1976.
20. SEVIL, M.J.R., Brevet Spania, nr. 468 365, 1979.
21. OTTOVO, M., Brevet Cehoslovacia, nr. 165 151, 1976.
22. PIRKL, J. și CTIBOR, F., Brevet Cehoslovacia, nr. 143550, 1976.
23. * * * Prospect ICI, Instruction to detergents, **1,** 1989.
24. CĂLIN, C., SAIDAC, S. și STOENESCU, C., Rev. chim. (București) **10,** nr. 27, 1976, p. 836
25. ROBU, C., KONRAD, I. și GRIGORESCU, A. ,,Tehnologia lacurilor și vopselelor", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1967, p. 362.
26. WAGNER, A., Bayer Farben Revue Sonderheft 7.
27. HOCHLIN, P., Albirea optică a fibrelor sintetice și a amestecului lor, Simpozion CIBA, București, 1968.
28. SANIELEVICI, H. și FLORU, L., ,,Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților", ed. a II-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971.
29. SAIDAC, S., GROSZ, P., DOMIDE, A., DINCĂ, V. și BĂDOI, L., Brevet RO nr. 55730, 1970.
30. DOMIDE, A., SAIDAC, S., GROSZ, P., DOBRIN, A. și BONDRIC, C., Brevet RO, nr. 62947, 1978.
31. * * * Contract ICCF, nr. 334, 1970.
32. URSEANU, F. și PĂNCULESCU, P., Cartea operatorului chimist din industria intermediarilor aromatici", Ed. Tehnică, București, 1983, p. 175.
33. URSEANU, F., FLORU, L., TĂRĂBĂȘANU, C. și SEBE, I., ,,Tehnologia intermediarilor aromatici" Inst. Politehnic București, **2,** 1978, p. 200.
34. * * * Referat Inst. Polit. Iași – Sintofarm București, nr. 57, 1975.
35. SAIDAC, S., Teză de doctorat, Inst. Polit. ,,Traian Vuia", Timișoara, 1977.
36. SAIDAC, S. și SĂNDULESCU, V., Bul. LAIC, nr. 2, 1981, p. 28.
37. DINCĂ, V., Bul. LAIC, nr. 5, 1984, p. 112.
38. BĂDOIU, L. și DINCĂ, L., Bul. LAIC, nr. 5, 1984, p. 102.
39. PREJMEREANU, I., BARBU, M., STOENESCU, C. și IVAN, F., Brevet RO, nr. 79481, 1980.
40. PREJMEREANU, I., Rev. Chim., (București), 34, nr. 5, 1983, p. 403; 35, nr. 5, 1984, p. 407; **36,** nr. 10, 1985, p. 894; **37,** nr. 1 1986, p. 13.
41. CĂLIN, C., Bul. LAIC, nr. 3, 1982, p. 1.
42. Dicționarul enciclopedic român, **2,** Academia Română, 1964.
43. EMELIANOV, A. G. și RASKINA, I. M., ,Înălbitori optici și aplicarea lor industrială", Ed. Tehnică, București, 1979, p. 47.
44. SCHÖLERMANN, W., Grundsatzliche Betrachtungen über Weisstöner und die Anwendung von Blankophor auf Textilien. Bayer Farben Revue, Sonder Heft, 7, ian. 1966, p. 7

Intrat în redacție: 11.VII.1990

TITUS CONSTANTINESCU
GABRIEL RUSĂNESCU
ŞTEFANIA RĂDULESCU
FLORICA MARINESCU
LUCIA MUTIHAC
SANDA BUDRUGEAC
ELENA PURICEL
CAMELIA STĂNCIOIU

Procedeu pentru prelucrarea gudronului de lemn

I. Obţinerea compuşilor MALTOL şi CICLOTEN

C.Z: 668.723.726

A fost stabilit un procedeu care permite obţinerea compuşilor MALTOL (I) şi CICLOTEN (II) cu o puritate 99% prin izolare din gudronul de lemn brut în următoarea secvenţă de operaţii: 1) antrenarea cu vapori de apă a amestecului I+II (de preferinţă în prezenţă de sulfat de amoniu pentru a spori cantităţile de compuşi antrenaţi); 2) extracţia selectivă L/L a amestecului I+II prezent în faza apoasă antrenată la două valori pe pH (cu cloroform, la pH ≅ 7, şi cu tetraclorură de carbon, la pH ≪ 1); 3) separarea compuşilor I şi II din amestecul I+II pe baza insolubilizării în cloroform a sării de piriliu (I H⁺Cl⁻); 4) purificarea compuşilor I şi II izolaţi. Deoarece operaţia de antrenare cu vapori de apă se aplică industrial pentru obţinerea gudronului de lemn finit, procedeul stabilit permite concomitent şi o epurare a apelor industriale, care, în acest fel, pot fi: redate circuitului industrial sau deversate (după un tratament biologic), rezultînd şi un produs secundar uleios care poate fi prelucrat, în continuare, în scopul obţinerii altor compuşi.

The paper presents a process for the obtaining of the MALTOL (I) and CYCLOTEN (II) compounds of a purity higher than 99% by separation from wood tar as follows: (1) steaming of the I+II mixture (preferably in the presence of the ammonium sulphate in order to increase the amount of involved compounds); (2) L/L selective extraction of the I+II mixture in the aqueous phase steamed at two pH values (with chloroform at pH = 7 and carbon tetrachloride at pH≪1); (3) separation of the I and II compounds from the I+II mixture based on the insolubility of the pirylium salt (I H⁺ Cl⁻) in chloroform; (4) purification of the isolated I—II *compounds. Because the steaming technique is used on a large scale for the obtaining of finite wood tar the process also allows the purification of the industrial waters which may be recycled or drained (after a biological treatment); the result is an oily secondary product which may be further processed to obtain other compounds.*

Установлен способ, дающий возможность получать вещества МАЛЬТОЛ (I) и ЦИКЛОТЕН (II) чистотой более 99% путём выделения из сырого древесного гудрона следующими последовательными операциями: 1) перегонка смеси I+II с водяным паром (предпочтительно в присутствии сульфата аммония для увеличения количества перегнанных продуктов); 2) селективная экстракция Ж/Ж смеси I+II, находящейся в отогнанном водном слое при двух значениях pH (хлороформом при pH около 7 и четырёххлористым углеродом при pH ≪ 1); 3) выделение соединений I и II из смеси I+II на основе превращения в нерастворимую в хлороформе соль пирилия (I H⁺Cl⁻); 4) очистка выделенных соединений I и II. Поскольку операция перегонки с водяным паром применяется в промышленности для получения готового древесного гудрона, установленный способ даёт возможность одновременной очистки промышленных сточных вод, которые таким образом могут быть возвращены в оборот или вылиты (после биологической обработки), причём получается и побочный маслянистый продукт, который в дальнейшем можно переработать с целью получения других продуктов.

MALTOL(I) (3-hidroxi-2-metil-4 H-piran-4-onă) (fig. 1) prezintă multiple şi importante aplicaţii cu posibilităţi de extindere a acestora în numeroase domenii de activitate, remarcîndu-se: cel alimentar (aromatizant, potenţator al aromelor şi al gustului dulce, deodorant, conservant etc, [1—5]); cel al produselor de cosmetică şi parfumerie (aromă, conservant, agent chelatizant, în reţetele pentru pastă de dinţi, fungistatic, bacteriostatic etc. [5—7]); cel farmaceutic (antidepresant, activitate antineoplazică experimentată în vitro, activitate geriatrică prin protecţie în procesele de deperoxidare etc. [8—12]); cel al industriei chimico-farmaceutice (materie primă pentru obţinerea unor compuşi fiziologic

Dr. chim. TITUS CONSTANTINESCU, subing. ŞTEFANIA RĂDULESCU, ing. FLORICA MARINESCU, chim. LUCIA MUTIHAC şi ing. ELENA PURICEL, Academia Română, Centrul de Chimie Fizică — Bucureşti.
Ing. GABRIEL RUSĂNESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.
Chim. SANDA BUDRUGEAC, Institutul de Medicină Sportivă — Bucureşti.

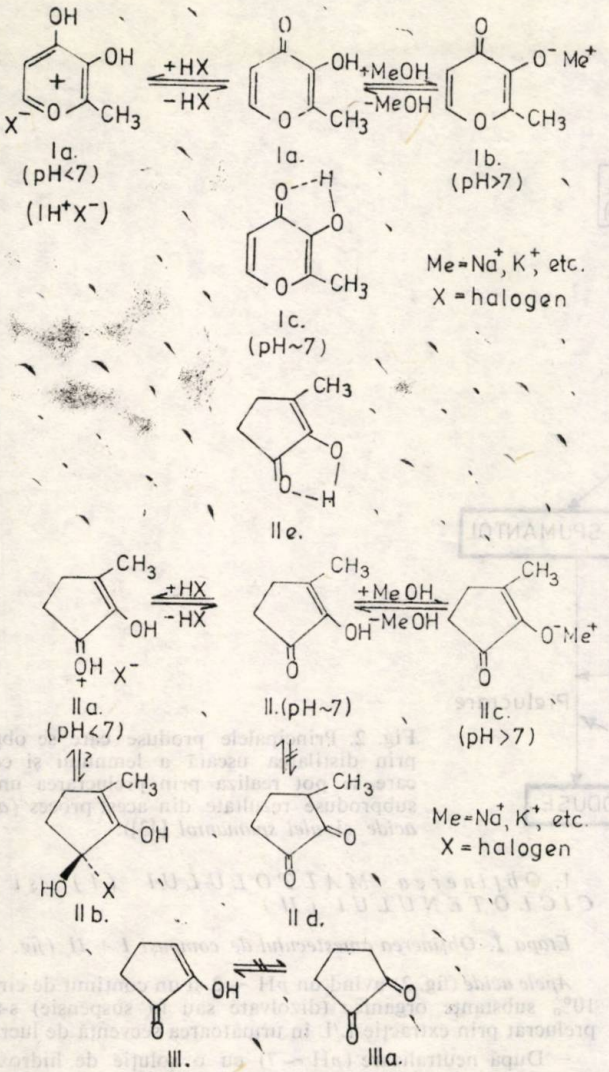


Fig. 1. Structurile posibile ale compușilor MALTOL(I) și CICLOTEN(II) în funcție de *p*H și echilibru tautomer al 1,2-CICLOPENTADIENONEI (III).

activi cu activitate betablocantă, ai chelatorilor, ai agenților antineoplazici etc. [12—16]); cel al pesticidelor (obținerea unor compuși de tip piretroid [17]); cel al materialelor plastice (deodorant [18]) etc.

CICLOTENUL(II) (2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-onă) (fig. 1) are, de asemenea, aplicații importante în domenii similare cu cele menționate în cazul compusului I, cum ar fi: cel alimentar (aromatizant [1—3, 18, 19]); cel al produselor de cosmetică și parfumerie [5]); cel al sintezelor fine (pentru arome și odorante prin obținerea unor derivați permetilați, ai celor de tip jasmonă, ai medicamentelor din clasa analogilor de prostaglandine, în reacții Michael cu cetone nesaturate [18—24]) etc.

Ambii compuși (I, II) sînt de multă vreme cunoscuți, au o proveniență naturală (în multe cazuri ca urmare a unui proces fizico-chimic de tip „reacție Maillard") [1, 25—37], nu sînt toxici [1—3, 8, 9] și nu prezintă activitate mutagenă semnalîndu-se chiar o acțiune dismutagenă în cazul MALTOLULUI) [38, 39].

Pentru obținerea acestor compuși prezintă interes preparativ, în cazul compusului MALTOL (I), procedeul prin semisinteză, pornind de la *acidul kojic* (care permite de fapt, extinderea gamei de derivați ai 4 H-piran-4-onei) [40], procedeul chimic în cazul CICLOTENULUI (II) [18, 19] și procedeul prin izolare din gudronul de lemn pentru ambii (I, II) [1].

Este important de semnalat că din MALTOL (I) se poate obține CICLOTEN (II) printr-un proces în două trepte: 1) reacție fotochimică în mediu inert; 2) hidrogenarea catalitică a produsului de reacție (randament circa 13% raportat la compusul I) [41].

Cercetările întreprinse în direcția prelucrării gudronului de lemn au avut ca obiectiv soluționarea mai simplă și mai puțin costisitoare, comparativ cu informațiile furnizate de literatura de specialitate, a problemei izolării unor compuși printre care se enumeră MALTOLUL(I) și CICLOTENUL (II).

În acest scop, avînd în vedere complexitatea amestecului din care este constituit gudronul de lemn și clasele de compuș din care este alcătuit acesta, pentru a ușura prelucrarea, s-a pornit de la faza apoasă acidă *(ape acide)* obținută prin antrenarea cu vapori de apă a gudronului de lemn brut (fig. 2), care a fost, în continuare, prelucrată printr-un proces în trei etape [42, 43]: 1) obținerea prin extracție selectivă L/L (lichid/lichid) la *p*H controlat a amestecului de compuși I + II; 2) separarea compușilor I și II; 3) purificarea compușilor (I, II) separați.

Se evită, astfel operațiile de distilare fracționată (la presiune normală sau redusă) și cele de cristalizare controlată [44—46] care sînt laborioase și costisitoare.

Procedeul experimentat [42, 43] permite obținerea, în principal, a compușilor I, II și apoi, a unei *fracții acide* ca produs secundar (de compoziție similară cu cea a fazei uleioase, *ulei spumantol*, fig. 2). Se realizează, concomitent și epurarea apelor industriale (cu un conținut inițial de circa 10% compuși organici) care pot fi după această prelucrare redate circuitului industrial sau epurate biologic în continuare (avînd un conținut de circa 0,1% compuși organici adecvat unui astfel de tratament), și apoi, deversate.

Fracția acidă împreună cu *uleiul spumantol* sînt destinate unei prelucrări ulterioare (fig. 2) pentru obținerea altor compuși (acizi carboxilici, fenoli [43]) după cum se va arăta în lucrările viitoare.

În scopul sporirii cantităților din compușii MALTOL (I) și CICLOTEN (II) antrenați cu vapori de apă în faza apoasă *(ape acide)* acest proces a fost realizat în prezența sulfatului de amoniu, figura 2 [42, 43].

În lucrarea de față vor fi prezentate și discutate rezultatele cercetărilor menționate.

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reactivi

— MALTOL (I), > 99% (Fluka);
— CICLOTEN (II), > 99% (Fluka);
— clorură ferică hexahidrat, c.p. (Merck);

Ceilalți reactivi utilizați în experimentări au fost de calitate p.a. sau c.p. și de producție indigenă.

Acidul clorhidric gaz s-a obținut prin reacția dintre acid clorhidric și acid sulfuric (ambii concentrați).

Metode de analiză

a. Analiza prin cromatografie pe strat subțire (CSS) s-a efectuat în trei condiții de lucru (*A*, *B*, *C*) menționate în tabelul 1.

b. Analiza gaz-cromatografică (GC) s-a efectuat în condițiile de lucru indicate în tabelul 2.

c. Ajustarea pH-ului în intervalul $pH = 1-10$ (pentru studiile de repartiție apă/cloroform) s-a efectuat cu *p*H-metru, utilizînd soluții de hidroxid de sodiu și acid clorhidric.

Măsurarea *p*H-lui în prelucrările descrise în figura 3 s-a efectuat cu hîrtie indicator *p*H-BOX (Merck).

d. Determinările în UV s-au efectuat din soluții apoase la $pH = 5$, $pH = 7$ și $pH > 7$, care s-a realizat prin ajustarea cu soluții de hidroxid de sodiu și acid clorhidric.

e. Determinările IR s-au efectuat în pastilă cu bromură de potasiu sau, în soluție de tetraclorură de carbon sau clorură de metilen.

f. Determinarea ionului Cl^- din sarea de potasiu I H^+Cl^- (fig. 1) s-a efectuat electrochimic, utilizînd un electrod ion selectiv precum și argentimetric după mineralizare.

g. Punctul de topire s-a determinat prin metoda capilarului.

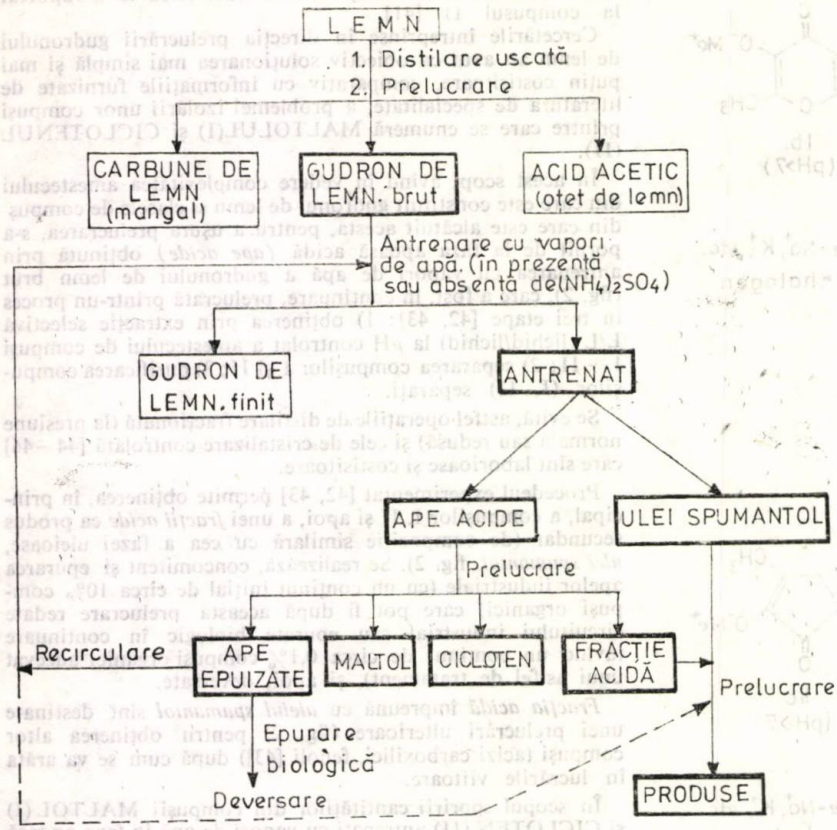


Fig. 2. Principalele produse care se obțin prin distilarea uscată a lemnului și cele care se pot realiza prin prelucrarea unor subproduse rezultate din acest proces *(ape acide* și *ulei spumantol* [43]).

Modul de lucru și rezultatele obținute

A. Izolarea compușilor I și II. Apele acide provenite prin antrenarea cu vapori de apă a gudronului de lemn brut (fig. 2) s-au prelucrat prin procedeul descris în principiu în figura 3, având trei etape distincte: 1) obținerea amestecului de compuși I + II; 2) separarea compușilor I și II de puritate „produse brute"; 3) purificarea compușilor I, II.

Extracția L/L s-a efectuat prin agitare mecanică în vase din sticlă (0,05–30 l) de tip pîlnii cilindrice de separare dotate cu refrigerent ascendent, cu agitator și posibilități de scurgere prin partea inferioară a fazelor separate.

1. *Obținerea MALTOLULUI (I) și a CICLOTENULUI (II)*

Etapa I. Obținerea amestecului de compuși I + II (fig. 3)

Apele acide (fig. 2) având un pH ~ 2 și un conținut de circa 10% substanțe organice (dizolvate sau în suspensie) s-au prelucrat prin extracție L/L în următoarea secvență de lucru:

– După neutralizare (pH ~ 7) cu o soluție de hidroxid de sodiu (40%) s-au extras L/L cu cloroform (raport faze 1:1 V/V, 3 cicluri, circa 15 min/ciclu).

A rezultat un extract cloroformic, care, după concentrare prin distilare (760 mm Hg), a dus la un produs sub formă de ulei și o fază apoasă *(ape*–1, pH = 5–7).

Tabelul 1

CONDIȚIILE DE ANALIZĂ PRIN CSS [43]

Condiția	Fază staționară	Fază mobilă	Detectare
A	silicagel GF_{254} (0,25 mm) plăci gata preparate (50×50mm Merck	eter de petrol (30–60°C)-toluen-acetonă-alcool metilic (4:4,5:1:0,5V/V) ascendent, unidimensional, în atmosferă nesaturată.	vizualizare în lumină UV (254 nm pe suport fluorescent) și în continuare ca urmare a pulverizării cu o soluție 5% clorură ferică.
B	identic cazului *A*. După aplicarea pe linia de start a probelor de analizat și a standardelor (etalon) din compușii I, II, cromatoplaca se menține circa 15 min într-un vas închis în atmosferă cu acid clorhidric gaz	cloroform-alcool metilic (10:0,2 V/V) saturat cu acid clorhidric gaz (prin barbotare, ascendent, unidimensional în atmosferă de acid clorhidric gaz).	identic cazului *A*, după ce în prealabil cromatoplaca s-a lăsat în atmosfera camerei circa 30 min pentru îndepărtarea parțială a acidului clorhidric (gaz) adsorbit.
C „Cromatografie în diagonală"	identic cazului *A*	direcția I: identic cazului *B* dar nesaturat cu acid clorhidric gaz. Direcția a II-a: după uscare circa 15 min în atmosfera camerei se procedează identic cazului *B*.	identic cazului *B*

– *Uleiul* rezultat s-a extras (30 min) L/L cu un amestec de apă şi acid clorhidric concentrat (1:1 g/g, $pH < 1$) în raportul 1:1 g/g *ulei* / apă acidulată.

A rezultat o fază apoasă ($pH < 1$) şi o fază uleioasă *ulei* – 1).

Faza apoasă ($pH < 1$) s-a extras L/L cu tetraclorură de carbon pînă cînd faza organică a fost practic incoloră (raport de faze 1:1 V/V, 3–4 cicluri circa 15 min/ciclu).

Extractul organic s-a concentrat prin distilare (760 mm Hg) obţinîndu-se un produs uleios *(ulei* – 2).

Faza apoasă ($pH < 1$) s-a neutralizat ($pH \sim 7$) cu o soluţie de hidroxid de sodiu (40%) după care s-a extras L/L cu cloroform (raport de faze 1:1 V/V, 3 cicluri, circa 15 min/ciclu).

A rezultat o fază apoasă *(ape* – 2, $pH = 5-7$) şi un extract cloroformic care după concentrare prin distilare (760 mm Hg) a dus la un ulei (produs uleios), din care, prin amestecare ocazională la 0–5°C se depune un produs cristalin (amestec I + II).

Amestecul de ulei şi cristale s-a filtrat sub vid presîndu-se pe filtru cristalele separate.

A rezultat un produs cristalin de culoare galbenă brună reprezentînd amestecul I + II şi un produs uleios *(ulei* – 3).

Tabelul 2

CONDIŢIILE DE ANALIZĂ GC [43]

- Aparat GC: CARLO ERBA (Italia)
- Coloană capilară din sticlă (l = 21 m; ⌀ = 0,3 mm) avînd ca fază staţionară OV 101 (confecţionată la Centrul de Chimie Fizică Bucureşti).
- Gaz purtător: hidrogen (0,4 atm la intrare)
- Mod de operare: 3 min izoterm la 110°C şi în continuare programat cu 5°C /min la 180°C.
- Detector: FID
- Pentru analiza cantitativă s-a utilizat ca standard intern alcanul C_{14}
- Raport de divizare 1/20 (atît pentru analizele calitative cît şi pentru cele cantitative).

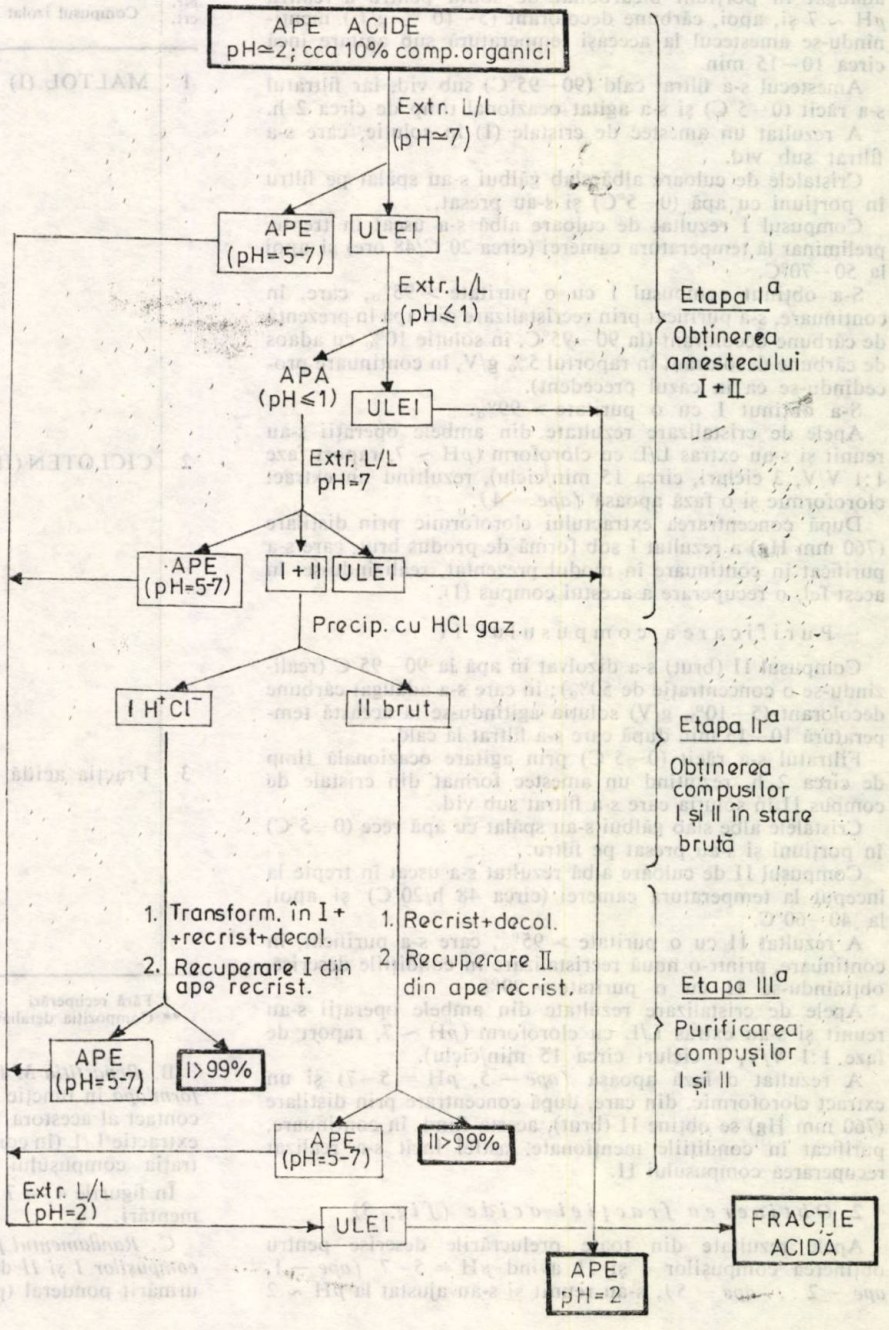


Fig. 3. Etapele procedeului aplicat pentru prelucrarea *apelor acide* (fig. 2).

Etapa a II-a. Separarea compușilor I și II din amestecul I + II (fig. 3).

Amestecul I + II (produs solid) s-a dizolvat în cloroform (realizîndu-se o soluție de circa 10%) după care, sub agitare continuă s-a barbotat acid clorhidric gaz pînă cînd din soluție nu se mai depun cristale.

După filtrare sub vid s-a obținut un produs cristalin alb cenușiu (I H^+Cl^-) care s-a spălat pe filtru cu cloroform și un filtrat cloroformic (conținînd compusul II).

Filtratul cloroformic acidulat, conținînd compusul II s-a extras L/L cu o soluție 20% de bicarbonat de sodiu ($pH \sim 7$, raport faze 1:1 V/V, 3 cicluri, circa 15 min./ciclu).

A rezultat o fază apoasă *(ape — 3)* și una cloroformică care după concentrare prin distilare (760 mm Hg) a dus la compusul II în stare brută, de culoare galbenă-brună.

Etala a III-a. Purificarea compușilor I și II (fig. 3)

— Purificarea compusului I

Compusul I H^+Cl^- s-a suspendat în apă (în raportul 1:8 g/g compus/apă) încălzindu-se și agitîndu-se amestecul la 90—95°C.

Cînd dizolvarea a fost completă la aceeași temperatură s-a adăugat în porțiuni bicarbonat de sodiu pentru a realiza $pH \sim 7$ și, apoi, cărbune decolorant (5—10 % g/V), menținîndu-se amestecul la aceeași temperatură sub agitare încă circa 10—15 min.

Amestecul s-a filtrat cald (90—95°C) sub vid, iar filtratul s-a răcit (0—5°C) și s-a agitat ocazional timp de circa 2 h.

A rezultat un amestec de cristale (I) în soluție, care s-a filtrat sub vid.

Cristalele de culoare albă slab gălbui s-au spălat pe filtru în porțiuni cu apă (0—5°C) și s-au presat.

Compusul I rezultat de culoare albă s-a uscat în trepte, preliminar la temperatura camerei (circa 20°C/48 ore) și apoi la 50—70°C.

S-a obținut compusul I cu o puritate > 95%, care, în continuare, s-a purificat prin recristalizare din apă în prezență de cărbune decolorant (la 90—95°C, în soluție 10% cu adaos de cărbune decolorant în raportul 5% g/V, în continuare procedîndu-se ca în cazul precedent).

S-a obținut I cu o puritate > 99%.

Apele de cristalizare rezultate din ambele operații s-au reunit și s-au extras L/L cu cloroform ($pH \sim 7$, raport faze 1:1 V/V, 3 cicluri, circa 15 min/ciclu), rezultînd un extract cloroformic și o fază apoasă *(ape — 4)*.

După concentrarea extractului cloroformic prin distilare (760 mm Hg) a rezultat I sub formă de produs brut, care s-a purificat în continuare în modul prezentat, realizîndu-se, în acest fel, o recuperare a acestui compus (I).

— Purificarea compusului II

Compusul II (brut) s-a dizolvat în apă la 90—95°C (realizîndu-se o concentrație de 50%); în care s-a adăugat cărbune decolorant (5—10% g/V) soluția agitîndu-se la această temperatură 10—15 min după care s-a filtrat la cald.

Filtratul s-a răcit (0—5°C) prin agitare ocazională timp de circa 2 h, rezultînd un amestec format din cristale de compus II în soluția care s-a filtrat sub vid.

Cristalele albe slab gălbui s-au spălat cu apă rece (0—5°C) în porțiuni și s-au presat pe filtru.

Compusul II de culoare albă rezultat s-a uscat în trepte la început la temperatura camerei (circa 48 h/20°C) și apoi, la 40—60°C.

A rezultat II cu o puritate > 95%, care s-a purificat, în continuare, printr-o nouă recristalizare în condițiile descrise, obținîndu-se II cu o puritate > 99%.

Apele de cristalizare rezultate din ambele operații s-au reunit și s-au extras L/L cu cloroform ($pH \sim 7$, raport de faze 1:1 V/V, 3 cicluri circa 15 min/ciclu).

A rezultat o fază apoasă *(ape — 5, pH = 5—7)* și un extract cloroformic, din care, după concentrare prin distilare (760 mm Hg) se obține II (brut), acesta fiind, în continuare, purificat în condițiile menționate, astfel încît s-a realizat recuperarea compusului II.

2. *Obținerea fracției acide (fig. 3)*

Apele rezultate din toate prelucrările descrise pentru obținerea compușilor I și II avînd $pH = 5—7$ *(ape — 1, ape — 2 ... ape — 5)*, s-au reunit și s-au ajustat la $pH \sim 2$ cu acid clorhidric concentrat după care s-au extras L/L cu cloroform (raport de faze 1:1 V/V, 3 cicluri, circa 15 min./ciclu).

A rezultat o fază apoasă ($pH \sim 2$) și un extract cloroformic, care, după concentrare prin distilare (760 mm Hg), a dus la un produs uleios *(ulei — 4)*.

Acest produs uleios *(ulei — 4)* s-a reunit cu cele provenite din prelucrările descrise pentru obținerea compușilor I și II *(ulei — 1, ulei — 2, ulei — 3)*, constituind *fracția acidă* de compoziție chimică calitativă identică cu cea a *uleiului spumantol* (fig. 2) astfel încît, acestea două vor fi reunite și prelucrate, în continuare, pentru a obține alți compuși utili [43].

În tabelul 3 se prezintă cantitățile din compușii I și II obținuți și principalele caracteristici fizico-chimice în bazа cărora s-a certificat identitatea (comparativ cu datele citate în literatura de specialitate).

Tabelul 3

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA COMPUȘILOR I, II ȘI *FRACȚIA ACIDĂ* (FIG. 2) PRELUCRÎND 100 l *APE ACIDE* CONFORM ETAPELOR DE LUCRU INDICATE ÎN FIGURA 3

Nr. crt.	Compusul izolat	Cantitatea g *	Caracteirsticile determinate experimental	Indicații bibliografice
1	MALTOL (I)	10,2	99% (GC) $Pt = 163$°C	[1, 54]
			λ max(H_2O, $pH-5$), 275 nm	[48]
			λ max(H_2O, $pH > 7$), 320 nm	[48]
			IR, ν max(pastilă cu KBr), 1 610, 1 650, 3 100, 3 200 cm^{-1}	[48, 49]
			IR, ν max (CH_2Cl_2) 1 620, 1 680, 3 400 cm^{-1}	
			IR, ν max (CCl_4), 1 630, 1 670, 3 400 cm^{-1}	
2	CICLOTEN (II)	18	99% (GC) $Pt = 106$°C	[1]
			λ max(H_2O, pH 7), 258 nm	[22]
			λ max (H_2O, pH 7), 295 nm	
			IR, ν max (pastilă cu KBr), 1 650, 1 710, 3 240, 3 490 cm^{-1}	[22]
			IR, ν max (CCl_4), 1 650, 1 700, 3 300 cm^{-1}	
3	Fracția acidă	circa 700	Amestec **: circa 50—60% compuși neutri, circa 30—40% fracție compuși fenolici, circa 7—10% fracție compuși acizi carboxilici	[43]

* Fără recuperări

** Compoziția detaliată [43] va fi prezentată într-o lucrare viitoare.

B. *Repartiția MALTOLULUI (I) în sistemul bifazic cloroform/apă* în funcție de pH, de raportul fazelor, de timpul de contact al acestora și de numărul ciclurilor s-a efectuat prin extracție L/L (în condițiile menționate), măsurîndu-se concentrația compusului în faza organică.

În figurile 4 — 7 se prezintă rezultatele acestor experimentări.

C. *Randamentul procedeului aplicat pentru extracție L/L a compușilor I și II* din apă în funcție de solventul utilizat s-a urmărit ponderal (prin cîntărire) în funcție de cantitatea de

Etapa a II-a. Separarea compușilor I și II din amestecul I + II (fig. 3).

Amestecul I + II (produs solid) s-a dizolvat în cloroform (realizîndu-se o soluție de circa 10%) după care, sub agitare continuă s-a barbotat acid clorhidric gaz pînă cînd din soluție nu se mai depun cristale.

După filtrare sub vid s-a obținut un produs cristalin alb cenușiu (I H^+Cl^-) care s-a spălat pe filtru cu cloroform și un filtrat cloroformic (conținînd compusul II).

Filtratul cloroformic acidulat, conținînd compusul II s-a extras L/L cu o soluție 20% de bicarbonat de sodiu ($pH \sim 7$, raport faze 1:1 V/V, 3 cicluri, circa 15 min./ciclu).

A rezultat o fază apoasă *(ape — 3)* și una cloroformică care după concentrare prin distilare (760 mm Hg) a dus la compusul II în stare brută, de culoare galbenă-brună.

Etala a III-a. Purificarea compușilor I și II (fig. 3)

— Purificarea compusului I

Compusul I H^+Cl^- s-a suspendat în apă (în raportul 1:8 g/g compus/apă) încălzindu-se și agitîndu-se amestecul la 90—95°C.

Cînd dizolvarea a fost completă la aceeași temperatură s-a adăugat în porțiuni bicarbonat de sodiu pentru a realiza $pH \sim 7$ și, apoi, cărbune decolorant (5—10 % g/V), menținîndu-se amestecul la aceeași temperatură sub agitare încă circa 10—15 min.

Amestecul s-a filtrat cald (90—95°C) sub vid, iar filtratul s-a răcit (0—5°C) și s-a agitat ocazional timp de circa 2 h.

A rezultat un amestec de cristale (I) în soluție, care s-a filtrat sub vid.

Cristalele de culoare albă slab gălbui s-au spălat pe filtru în porțiuni cu apă (0—5°C) și s-au presat.

Compusul I rezultat de culoare albă s-a uscat în trepte, preliminar la temperatura camerei (circa 20°C/48 ore) și apoi la 50—70°C.

S-a obținut compusul I cu o puritate > 95%, care, în continuare, s-a purificat prin recristalizare din apă în prezență de cărbune decolorant (la 90—95°C, în soluție 10% cu adaos de cărbune decolorant în raportul 5% g/V, în continuare procedîndu-se ca în cazul precedent).

S-a obținut I cu o puritate > 99%.

Apele de cristalizare rezultate din ambele operații s-au reunit și s-au extras L/L cu cloroform ($pH \sim 7$, raport faze 1:1 V/V, 3 cicluri, circa 15 min/ciclu), rezultînd un extract cloroformic și o fază apoasă *(ape — 4)*.

După concentrarea extractului cloroformic prin distilare (760 mm Hg) a rezultat I sub formă de produs brut, care s-a purificat în continuare în modul prezentat, realizîndu-se, în acest fel, o recuperare a acestui compus (I).

— Purificarea compusului II

Compusul II (brut) s-a dizolvat în apă la 90—95°C (realizîndu-se o concentrație de 50%); în care s-a adăugat cărbune decolorant (5—10% g/V) soluția agitîndu-se la această temperatură 10—15 min după care s-a filtrat la cald.

Filtratul s-a răcit (0—5°C) prin agitare ocazională timp de circa 2 h, rezultînd un amestec format din cristale de compus II în soluția care s-a filtrat sub vid.

Cristalele albe slab gălbui s-au spălat cu apă rece (0—5°C) în porțiuni și s-au presat pe filtru.

Compusul II de culoare albă rezultat s-a uscat în trepte la început la temperatura camerei (circa 48 h/20°C) și apoi, la 40—60°C.

A rezultat II cu o puritate > 95%, care s-a purificat, în continuare, printr-o nouă recristalizare în condițiile descrise, obținîndu-se II cu o puritate > 99%.

Apele de cristalizare rezultate din ambele operații s-au reunit și s-au extras L/L cu cloroform ($pH \sim 7$, raport de faze 1:1 V/V, 3 cicluri circa 15 min/ciclu).

A rezultat o fază apoasă *(ape — 5, pH = 5—7)* și un extract cloroformic, din care, după concentrare prin distilare (760 mm Hg) se obține II (brut), acesta fiind, în continuare, purificat în condițiile menționate, astfel încît s-a realizat recuperarea compusului II.

2. *Obținerea fracției acide (fig. 3)*

Apele rezultate din toate prelucrările descrise pentru obținerea compușilor I și II avînd $pH = 5—7$ *(ape — 1, ape — 2 ... ape — 5)*, s-au reunit și s-au ajustat la $pH \sim 2$ cu acid clorhidric concentrat după care s-au extras L/L cu cloroform (raport de faze 1:1 V/V, 3 cicluri, circa 15 min./ciclu).

A rezultat o fază apoasă ($pH \sim 2$) și un extract cloroformic, care, după concentrare prin distilare (760 mm Hg), a dus la un produs uleios *(ulei — 4)*.

Acest produs uleios *(ulei — 4)* s-a reunit cu cele provenite din prelucrările descrise pentru obținerea compușilor I și II *(ulei — 1, ulei — 2, ulei — 3)*, constituind *fracția acidă* de compoziție chimică calitativă identică cu cea a *uleiului spumantol* (fig. 2) astfel încît, acestea două vor fi reunite și prelucrate, în continuare, pentru a obține alți compuși utili [43].

În tabelul 3 se prezintă cantitățile din compușii I și II obținuți și principalele caracteristici fizico-chimice în bazа cărora s-a certificat identitatea (comparativ cu datele citate în literatura de specialitate).

Tabelul 3

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA COMPUȘILOR I, II ȘI *FRACȚIA ACIDĂ* (FIG. 2) PRELUCRÎND 100 l *APE ACIDE* CONFORM ETAPELOR DE LUCRU INDICATE ÎN FIGURA 3

Nr. crt.	Compusul izolat	Cantitatea g *	Caracteirsticile determinate experimental	Indicații bibliografice
1	MALTOL (I)	10,2	99% (GC) $Pt = 163$°C	[1, 54]
			λ max(H_2O, $pH-5$), 275 nm	[48]
			λ max(H_2O, $pH > 7$), 320 nm	[48]
			IR, ν max(pastilă cu KBr), 1 610, 1 650, 3 100, 3 200 cm^{-1}	[48, 49]
			IR, ν max (CH_2Cl_2) 1 620, 1 680, 3 400 cm^{-1}	
			IR, ν max (CCl_4), 1 630, 1 670, 3 400 cm^{-1}	
2	CICLOTEN (II)	18	99% (GC) $Pt = 106$°C	[1]
			λ max(H_2O, pH 7), 258 nm	[22]
			λ max (H_2O, pH 7), 295 nm	
			IR, ν max (pastilă cu KBr), 1 650, 1 710, 3 240, 3 490 cm^{-1}	[22]
			IR, ν max (CCl_4), 1 650, 1 700, 3 300 cm^{-1}	
3	Fracția acidă	circa 700	Amestec **: circa 50—60% compuși neutri, circa 30—40% fracție compuși fenolici, circa 7—10% fracție compuși acizi carboxilici	[43]

* Fără recuperări

** Compoziția detaliată [43] va fi prezentată într-o lucrare viitoare.

B. *Repartiția MALTOLULUI (I) în sistemul bifazic cloroform/apă* în funcție de pH, de raportul fazelor, de timpul de contact al acestora și de numărul ciclurilor s-a efectuat prin extracție L/L (în condițiile menționate), măsurîndu-se concentrația compusului în faza organică.

În figurile 4 — 7 se prezintă rezultatele acestor experimentări.

C. *Randamentul procedeului aplicat pentru extracție L/L a compușilor I și II* din apă în funcție de solventul utilizat s-a urmărit ponderal (prin cîntărire) în funcție de cantitatea de

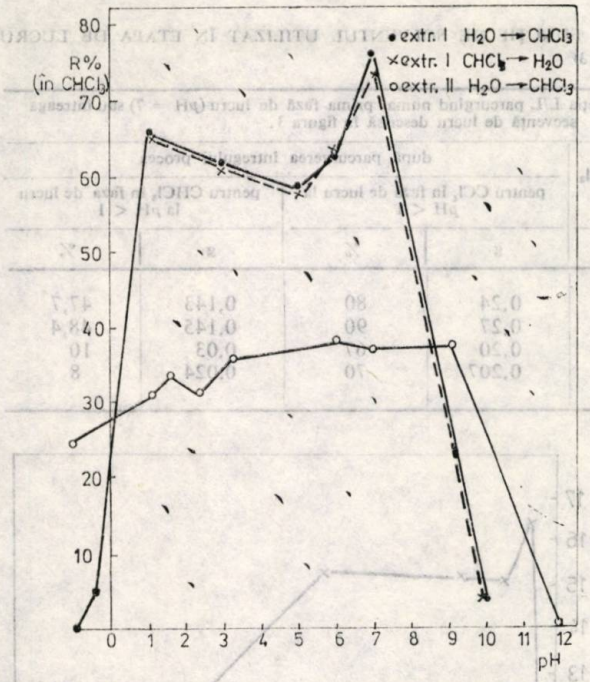


Fig. 4. Influenţa *p*H asupra randamentului (*R*) de extracţie a MALTOLULUI(I) din apă în cloroform şi din cloroform în apă (raport de faze 1:1 V/V; 1 ciclu de extracţie a circa 15 min; *p*H < 1 s-a realizat conform condiţiilor de lucru descrise la partea experimentală şi s-a apreciat prin calcul ţinînd seama de coeficienţii de activitate [60]) şi a CICLOTENULUI (II) din apă şi cloroform

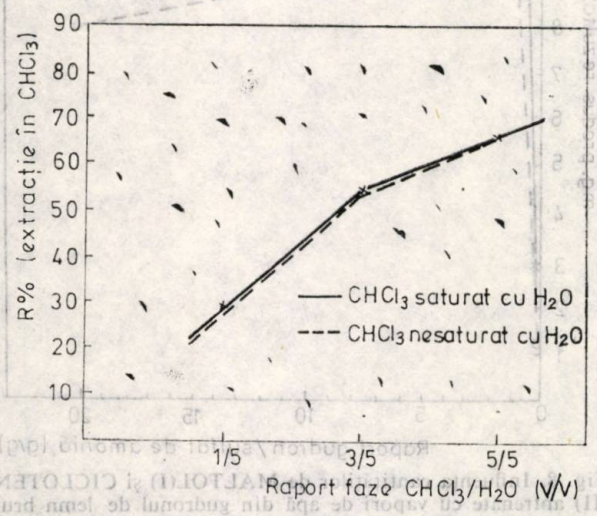


Fig. 5. Influenţa asupra randamentului (*R*) în ceea ce priveşte raportul de faze (V/V) la extracţia L/L a MALTOLULUI(I) din apă în cloroform (*p*H = 1; 1 ciclu de extracţie a circa 15 min).

compus recuperat (tabelul 4); aceeaşi influenţă s-a urmărit şi prin analiza GC a compoziţiei extractului obţinut (I + II, fig. 3), prelucrînd *apele acide* (tabelul 5).

D. *Influenţa sulfatului de amoniu asupra cantităţilor din compuşii I şi II antrenaţi cu vapori de apă* s-a urmărit prelucrînd conform secvenţei de lucru descrise (pînă la amestec I + II) 200 ml fază apoasă antrenată *(ape acide)* provenită din antrenarea cu vapori de apă a 100 g gudron de lemn brut în prezenţa sau absenţa sulfatului de amoniu adăugat în diferite cantităţi.

Amestecul I + II s-a analizat GC în condiţiile de lucru descrise obţinîndu-se rezultatele prezentate în figura 8.

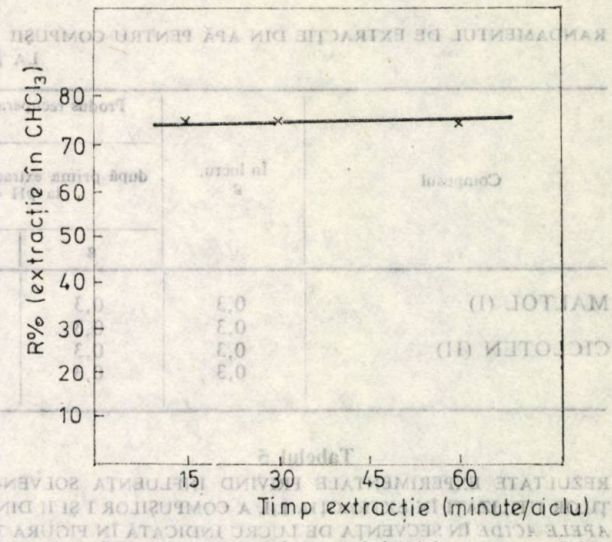


Fig. 6. Influenţa asupra randamentului (*R*) în ceea ce priveşte timpul în care se realizează extracţia L/L a MALTOLULUI(I) din apă în cloroform (*p*H = 7; raport de faze 1:1 V/V; 1 ciclu de extracţie a circa 15 min).

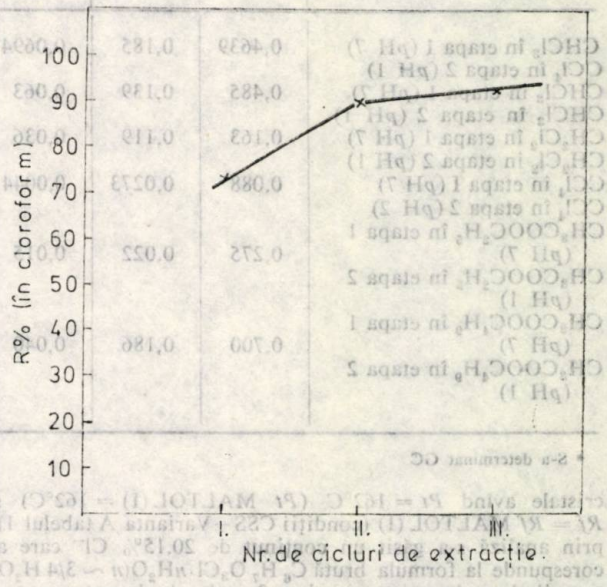


Fig. 7. Randamentul *R* de extracţie L/L a MALTOLULUI(I) din apă în cloroform în funcţie de numărul de cicluri (*p*H = 7, raport de faze 1:1 V/V; 15 min/ciclu).

E. *Obţinerea sării de piriliu (I H^+Cl^-) a MALTOLULUI (I).* Într-o soluţie saturată la rece de MALTOL(I) în cloroform sub agitare continuă se barbotează acid clorhidric gaz (uscat) pînă cînd precipitatul format se depune, iar din soluţia limpede nu se mai formează precipitat.

Precipitatul (I H^+Cl^-) s-a filtrat sub vid şi s-a spălat în porţiuni cu cloroform, după care, s-a uscat în exicator cu clorură de calciu anhidră.

Produsul alb cristalin obţinut a fost hidroscopic şi a avut următoarele caracteristici: insolubil în solvenţi organici cloruraţi, benzen, toluen; solubil în alcool etilic, metilic şi apă (soluţia a avut *p*H < 1); *Rf* = 0 (varianta A tabelul 1); soluţia apoasă (*p*H < 1) prin neutralizare cu bicarbonat de sodiu (*p*H = 7) prezintă un spectru UV identic cu cel al MALTOLULUI (I) în domeniul 250–280 mm (λ max. 275 nm), iar prin alcalinizarea acesteia cu hidroxid de sodiu (*p*H = 10) se observă în acelaşi spectru o deplasare batocromă caracteristică pentru compusul I (λ max. 320 nm); soluţia apoasă (*p*H < 1) neutralizată cu bicarbonat de sodiu (*p*H = 7), extrasă L/L cu cloroform, care apoi a fost evaporat, duce la

Tabelul 4

RANDAMENTUL DE EXTRACȚIE DIN APĂ PENTRU COMPUȘII I ȘI II ÎN FUNCȚIE DE SOLVENTUL UTILIZAT ÎN ETAPA DE LUCRU LA $pH<1$(FIG. 3)

Compusul	În lucru, g	Produs recuperat prin extracția L/L parcurgînd numai prima fază de lucru ($pH = 7$) sau întreaga secvență de lucru descrisă în figura 3.					
		după prima extracție cu $CHCl_3$ la $pH = 7$		după parcurgerea întregului proces			
				pentru CCl_4 în faza de lucru la $pH < 1$		pentru $CHCl_3$ în faza de lucru la $pH < 1$	
		g	%	g	%	g	%
MALTOL (I)	0,3	0,3	100	0,24	80	0,143	47,7
	0,3	0,3	100	0,27	90	0,145	48,4
CICLOTEN (II)	0,3	0,3	100	0,20	67	0,03	10
	0,3	0,3	100	0,207	70	0,024	8

Tabelul 5

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA SOLVENȚILOR UTILIZAȚI ÎN EXTRACȚIA L/L A COMPUȘILOR I ȘI II DIN *APELE ACIDE* ÎN SECVENȚA DE LUCRU INDICATĂ ÎN FIGURA 3 (PÎNĂ LA OBȚINEREA AMESTECULUI I + II)

Solventul utilizat	Amestecul I + II extras (g)	Conținutul de compus I și II, g % *ape acide* *	
		I	II
$CHCl_3$ în etapa 1 (pH 7)	0,4639	0,185	0,0694
CCl_4 în etapa 2 (pH 1)			
$CHCl_3$ în etapa 1 (pH 7)	0,485	0,139	0,063
$CHCl_3$ în etapa 2 (pH 1)			
CH_2Cl_2 în etapa 1 (pH 7)	0,163	0,119	0,036
CH_2Cl_2 în etapa 2 (pH 1)			
CCl_4 în etapa I (pH 7)	0,088	0,0273	0,0044
CCl_4 în etapa 2 (pH 2)			
$CH_3COOC_2H_5$ în etapa 1 (pH 7)	0,275	0,022	0,015
$CH_3COOC_2H_5$ în etapa 2 (pH 1)			
$CH_3COOC_4H_9$ în etapa 1 (pH 7)	0,700	0,186	0,040
$CH_3COOC_4H_9$ în etapa 2 (pH 1)			

* S-a determinat GC

cristale avînd $Pt = 162°C$ (Pt MALTOL (I) = 162°C) și $Rf = Rf$ MALTOL (I) (condiții CSS–Varianta A tabelul 1); prin analiză s-a găsit un conținut de 20,15% Cl^- care ar corespunde la formula brută $C_6H_7O_3Cl \cdot nH_2O (n \sim 3/4\ H_2O)$; apreciindu-se în acest sens circa 3 molecule de apă pentru 4 molecule de I H^+Cl^- probabil intercalate și legate prin punți de hidrogen); analiza în IR (pastilă cu bromură de potasiu) semnalează efectuarea benzilor caracteristice grupărilor C=0, C=C și OH ale MALTOLULUI (I) în domeniile ν max. 1 610, 1 650, 3 100, 3 200 cm^{-1} și apariția celor care ar corespunde sării de piriliu (I H^+Cl^-) hidratate, ν max. 1 400, 1 490, 1 590, 1 610, 3 050, 3 200, 3 320, 3 430 cm^{-1} [47–49].

II. DISCUȚII

a. Posibilitatea izolării MALTOLULUI (I) și a CICLOTENULUI (II) din gudronul de lemn

Principalele produse care se obțin prin procesul de distilare uscată a lemnului sînt acidul acetic („oțetul de lemn"), cărbunele de lemn („mangalul") și gudronul de lemn (finit).

Compoziția lemnului în special prin cele trei clase de compuși (lignină, celuloză și hemiceluloză) în funcție de natura acestuia cît și de condițiile în care are loc procesul de distilare uscată (în special temperatura) condiționează pe cea a produselor rezultate care vor fi de compoziție complexă (apele pirolignoase din care se va obține acidul acetic, cărbunele și gudronul) [50, 51].

De regulă, în condițiile în care are loc acest proces, nu se formează hidrocarburi aromate policiclice condensate [52].

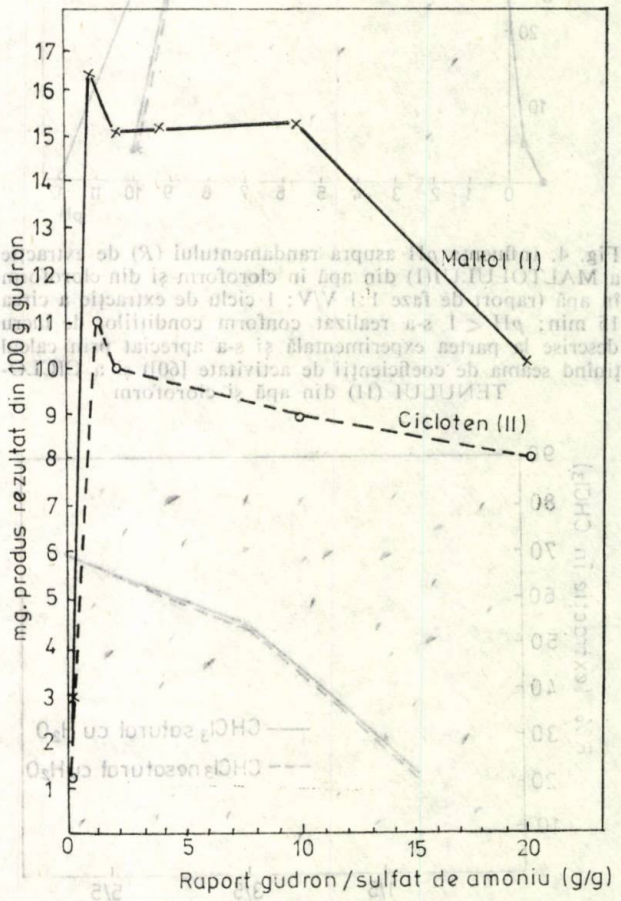


Fig. 8. Influența cantităților de MALTOL(I) și CICLOTEN (II) antrenate cu vapori de apă din gudronul de lemn brut în subprodusul *ape acide* (fig. 2) în funcție de cantitatea de sulfat de amoniu adăugată în această prelucrare.

MALTOLUL (I) și CICLOTENUL (II) se apreciază că provin ca urmare a unor procese termice la care participă hidrații de carbon și compușii înrudiți [1, 25–37, 50, 51], cele două substanțe (I și II) fiind prezente preferențial în gudron [44, 50, 51].

Dat fiind importanța practică a celor doi compuși au fost elaborate, după cum s-a arătat, procedee pentru realizarea lor la scară preparativă, nerenunțîndu-se însă și la izolarea din gudronul de lemn care reprezintă încă o sursă importantă pentru obținerea lor [1, 44].

În acest scop, s-au aplicat în special procedee de distilare fracționată combinate cu cristalizări repetate la diferite temperaturi [44–46], în literatura de specialitate fiind semnalat și un studiu analitic prin prelucrări combinate de distilare și extracție L/L cu eter etilic [53].

Deoarece, aceste procedee au fost apreciate a fi laborioase, cercetările de față au avut ca obiectiv simplificarea lor.

S-a pornit în acest scop, în primul rînd, de la proprietatea MALTOLULUI (I) de a fi antrenabil cu vapori de apă [54] şi preferenţial solubil în apă într-un sistem bifazic apă/ulei [1, 5].

Aceeaşi proprietate a fost regăsită în urma experimentărilor efectuate şi în cazul CICLOTENULUI (II).

Aceste observaţii au dus la concluzia că pentru a simplifica procesul de prelucrare a gudronului de lemn brut în scopul obţinerii compuşilor I şi II ar fi indicat să se efectueze preliminar o operaţie de antrenare cu vapori de apă a acestuia, deoarece, în faza apoasă antrenată *(ape acide)*, se vor repartiza preferenţial cei doi compuşi într-un amestec din care ei să poată fi mai uşor separaţi.

Atît analizele cromatografice, cît şi experimentările ulterioare, au confirmat acest principiu.

Pentru separarea compuşilor I şi II au fost intreprinse în continuare „experimentări model" prin CSS (variantele B, C tabelul 1) ale căror rezultate au fost confirmate şi prin extracţii L/L.

Acestea au evidenţiat că MALTOLUL(I) se insolubilizează în solvenţi organici prin tratare cu acid clorhidric, acest proces fiind cu atît mai avansat, cu cît $pH \ll 1$.

Se poate presupune, în acest caz, formarea speciei chimice cu o structură de tipul I *a* (fig. 1) confirmată de altfel pentru o serie de derivaţi ai 4H-piran-4-onei [47–49].

Aceasta fiind o sare de piriliu (scrisă în mod general I H^+Cl^-) va fi preferenţial solubilă în apă.

Într-adevăr, sării de piriliu (I H^+Cl^-), obţinută sub formă de produs alb solid prin barbotare de acid clorhidric gaz într-o soluţie de I în cloroform, i se poate atribui o structură de tipul I *a* (fig. 1) ca urmare a investigaţiilor fizico-chimice intreprinse (prezentate în cadrul părţii experimentale).

În ceea ce priveşte CICLOTENUL (II), experimentările efectuate prin extracţie L/L au arătat că II devine şi el preferenţial solubil în apă la $pH < 1$, dar II nu se mai insolubilizează în cloroform prin barbotare de acid clorhidric gaz.

Această comportare a CICLOTENULUI (II) se apreciază ca fiind probabil urmarea formării la $pH < 1$ a speciilor chimice II *a* sau II *b* (fig. 1), a căror structură favorizează solubilizarea preferenţială în apă, dar şi în cloroform, astfel încît, nu se poate obţine un produs solid prin barbotare de acid clorhidric într-o soluţie de II în acest solvent.

La $pH \gg 7$, ca urmare a structurii ambilor compuşi (I, II) rezultă specii chimice ionizate preferenţial solubile în apă (I b şi II c, fig. 1, apreciate ca urmare a spectrelor UV prin deplasările batocrome, tabelul 3).

În ambele cazuri (I, II), atît determinările în UV, cît şi comportarea la extracţie L/L în funcţie de *p*H, au pus în evidenţă echilibrele menţionate în figura 1.

Aceste observaţii au stat la baza procedeului stabilit pentru obţinerea MALTOLULUI (I) şi a CICLOTENULUI (II) din *apele acide* (fig. 2) în secvenţa de lucru prezentată în figura 3.

În ceea ce priveşte purificarea compuşilor I şi II de calitate produse brute s-a aplicat un procedeu care să permită o prelucrare rapidă şi eficientă.

S-a avut, în acest sens, în vedere, în primul rînd, tot echilibrele menţionate în figura 1 şi apoi solubilităţile acestor compuşi în apă [1].

Ca urmare a acestei prelucrări se obţin, ca produse principale, compuşii I, II cu o puritate > 99%, şi ca produs secundar, un ulei *(fracţie acidă* fig. 3) avînd aceeaşi compoziţie calitativă (acizi carboxilici, fenoli, compuşi neutri) ca şi *uleiul spumantol* (fig. 2), astfel că, ambele pot fi prelucrate împreună [43], după cum se va arăta în lucrările viitoare.

În tabelul 3 se prezintă cantităţile din compuşii I, II şi *fracţia acidă* obţinute prin prelucrarea *apelor acide* provenite din procesul industrial de antrenare cu vapori de apă a gudronului de lemn brut (fig. 2).

b. Influenţa parametrilor de lucru asupra repartiţiei MALTOLULUI (I) şi CICLOTENULUI (II) la extracţia L/L în sistemul apă/cloroform

După cum s-a arătat structura MALTOLULUI (I) conferă compusului proprietăţi de „amfion" (anion I *b* începînd cu $pH > 7$ şi cation I *a* de data aceasta evidente la $pH < 1$)(fig. 1).

În acest sens au fost argumentate rezultatele privind comportarea CSS în funcţie de condiţiile de lucru, repartiţia în apă/cloroform în funcţie de *p*H [fig. 4], deplasarea batocromă în spectru UV la $pH > 7$ şi formarea speciei chimice I H^+Cl^- solide, insolubile în cloroform în concordanţă cu cercetările privind constantele de protonare a compusului I [55].

Teoretic, pornind de la forma neutră I, ambele specii chimice formate în funcţie de *p*H(I *a*, I *b*, fig. 1) ca urmare a structurii lor ionice ar implica o solubilizare preferenţială în apă.

Abaterea de la această regulă, observată pentru domeniul de $pH = 1-7$, similară, atît la extracţia L/L din apă în cloroform, cît şi din cloroform în apă (fig. 4), evidenţiază procese reversibile de echilibru, care ar putea fi apreciate ca fiind urmarea formării unor specii chimice (eventual chiar hidratate) cu un anumit grad de stabilitate, în funcţie de *p*H şi, eventual, cu o anumită solubilitate în cloroform, astfel încît să rezulte un amestec de forme protonate şi neutre (în echilibru), apreciate, prin studii de IR, ar fi prezente în soluţiile apoase a unor săruri de piriliu [48].

Aceste observaţii conduc la concluzia practică că pentru a insolubiliza cît mai complet MALTOLUL (I) în cloroform este necesar să se lucreze la $pH > 7$ sau $pH < 1$, favorizînd formarea speciilor chimice I *a* sau I *b* (fig. 1) solubile în apă.

La $pH = 6-7{,}5$ MALTOL (I) se extrage cu randamente bune în cloroform (fig. 4) ca urmare a menţinerii formei sale neutre, care, prin structura sa (I *c*, fig. 1), este preferenţial solubil în acest solvent.

Experimentările efectuate, în continuare, au dus la concluzia că un raport de faze 1:1 (V/V), indiferent dacă faza organică a fost sau nu saturată cu apă, un timp de contact între faze de circa 15 min şi un număr de circa 3 cicluri de extracţie oferă condiţii optime pentru extracţia L/L a MALTOLULUI (I) în sistemul apă/cloroform la un anumit *p*H (fig. 5, 6, 7).

Calcularea coeficientului de repartiţie (K) a MALTOLULUI (I) (K = g I în 100 ml cloroform/g I în 100 ml apă) la $pH = 7$ în sistemul cloroform/apă raport de faze 1:1 V/V, 1 ciclu de extracţie de circa 15 min pentru care randamentul de extracţie > 70% (fig. 4) a dus la valoarea 3,12 destul de apropiată de cea menţionată în literatura de specialitate (3,91 la $pH = 7{,}4$, tampon 0,1 M fosfat [9]).

O comportare diferită de cea a MALTOLULUI (I) în ceea ce priveşte repartiţia în apă/cloroform în funcţie de *p*H la extracţia L/L s-a observat în cazul CICLOTENULUI (II) (fig. 4).

Astfel, pe domeniul de $pH = 1 \div 10$, curba reprezentînd randamentul de extracţie din apă în cloroform prezintă o scădere monotonă ducînd practic la un palier (fig. 4).

Scăderi evidente ale acestui randament apar la $pH \ll 1$ ($R = 25\%$, fig. 4) şi în mod special la $pH > 10$ ($R = 0$, fig. 4) cînd se formează probabil specii chimice mai solubile în apă ce pot fi apreciate a fi de tipul II *a* sau II *b*, respectiv, II *c* (fig. 1).

În cazul CICLOTENULUI (II), ca de altfel, şi a altor α-ciclodicetone (de exemplu 1,2-ciclopentadienonă, III-fig. 1) s-a dovedit experimental că echilibru tautomer ceto-enol este deplasat practic spre forma enolică (fig. 1) [22, 56, 57], cea cetonică evidenţiindu-se în special în anumite condiţii de reacţie [20–22, 57].

Structura preferenţială de enol a CICLOTENULUI (II) favorizează, pe de altă parte, formarea şi a unei legături de hidrogen intramoleculare (II *e* fig. 1), asigurînd în acest fel o solvire bună şi în solvenţi neapoşi, dar totuşi, preferenţială în apă comparativ cu MALTOLUL (I) (25 g/100 ml în cazul compusului II şi, respectiv, 1, 2 g ml în cazul compusului I la 25°C [1]).

Deoarece, la ambii compuşi (I, II) se pot forma astfel de legături intramoleculare (I *c*, II *e* fig. 1), această comportare diferită la solvire în apă sau cloroform se poate aprecia ca fiind urmarea probabilă a diferenţei ce există, în ceea ce priveşte tăria acesteia, ca urmare a structurii compuşilor (gruparea OH în cazul compusului I are preferenţial caracter fenolic, iar în cazul compusului II enolic, gruparea C=O prezentînd proprietăţile specifice acesteia numai în situaţia compusului II), astfel încît, cei doi compuşi vor fi diferiţi disociaţi în apă şi/sau asociaţi cu aceasta.

Se poate explica, astfel, de ce coeficientul de repartiţie al CICLOTENULUI (II) în sistemul cloroform/apă la $pH = 7$ este subunitar (0,6 de circa 5,2 ori mai mic decît al MALTOLULUI(I) determinat în aceleaşi condiţii ca cele menţionate).

Deoarece, la $pH = 7$ randamentul unui ciclu de extracţie L/L din apă în cloroform (raport de faze 1:1 V/V, 15 min). pentru CICLOTEN (II) este > 35% (fig. 4) se poate aprecia că după circa 3 cicluri, practic, compusul va fi repartizat total în faza organică.

c. Influența naturii solventului în ceea ce privește repartiția MALTOLULUI (I) și a CICLOTENULUI (II) la extracția L/L (apă cloroform)

Influența naturii solventului, în ceea ce privește cantitățile pin compușii I și II extrași aplicînd procedeul descris în figura 3, a fost urmărită conform modului de lucru descris în cadrul părții experimentale.

Rezultatele acestor experimentări se corelează cu cele privind repartiția compușilor I și II în sistemul cloroform/apă (fig. 3), argumentînd, în acest fel, favorabil utilizarea la pH = 7 a cloroformului ca solvent și, respectiv, folosirea la pH < 1 a tetraclorurii de carbon ca solvent, deoarece se obțin cantitățile cele mai mari din compușii I și II extrași tabelul 4 și tabelul 5).

d. Influența sulfatului de amoniu în ceea ce privește cantitățile din MALTOL (I) și CICLOTEN (II) antrenați cu vapori de apă din gudronul de lemn brut

Procesul de antrenare cu vapori de apă a gudronului de lemn brut se aplică la scară industrială (fig. 2) pentru a obține printr-o astfel de prelucrare un produs finit, avînd o anumită compoziție chimică, care de fapt, îi conferă și o fluiditate redusă (prin îndepărtarea unor compuși chimici care trec în antrenat).

În literatura de specialitate se menționează, ca modalitate analitică de apreciere a procesului fermentativ prin care rezultă streptomicina, recoltarea din timp în timp a unor probe din mediul de fermentare, hidroliza alcalină la cald a antibioticului prezent în acestea și determinarea colorimetrică a MALTOLULUI (I) format (prin transformarea restului de streptoză din molecula streptomicinei [58], care a fost în prealabil antrenat cantitativ cu vapori de apă din mediul de reacție în prezență de sulfat de amoniu [59].

Aplicînd procedeul de antrenare cu vapori de apă în prezență de sulfat de amoniu, în cazul gudronului de lemn brut (fig. 2), s-au obținut în antrenat (*ape acide*, fig. 2) spoturi semnificative atît de MALTOL (I), cît și de CICLOTEN (II), în funcție de, cantitatea de sulfat de amoniu adăugat (fig. 6) [42–43].

Rezultă, pe de o parte, că acest procedeu este indicat pentru a crește cantitățile din compușii I și II, care se pot obține printr-o astfel de prelucrare din gudronul de lemn brut (sulfatul de amoniu rămas în soluția apoasă se separă ușor de gudronul insolubil putînd fi recuperat și refolosit pentru o nouă șarjă de gudron brut, care urmează a fi supus operației de antrenare cu vapori de apă) [42, 43].

Pe de altă parte, aceste rezultate atrag atenția că prin antrenare cu vapori de apă nu se poate realiza totuși o recuperare integrală a celor doi compuși (I, II) prezenți în gudronul de lemn.

III. CONCLUZII

Pentru obținerea MALTOLULUI (I) și a CICLOTENULUI (II) din gudronul de lemn brut, ținînd seama de proprietățile acestora, a fost stabilit un procedeu în două etape distincte:

– antrenarea cu vapori de apă a gudronului de lemn brut (în absența sau prezența sulfatului de amoniu);

– prelucrarea fazei apoase antrenate printr-un proces de extracție selectivă L/L la pH controlat.

Prin acest procedeu se obțin ca produse principale MALTOLUL (I) și CICLOTENUL (II) cu purități > 99% iar ca produs secundar, un ulei avînd aceeași compoziție calitativă cu faza uleioasă antrenată cu vapori de apă din gudronul de lemn brut, astfel încît, ambele pot fi reunite și prelucrate în continuare împreună pentru a obține alți compuși importanți din punct de vedere practic după cum se va arăta în lucrările viitoare.

Apele rămase după o astfel de prelucrare pot fi recirculate în proces sau, după o epurare biologică (care de data asta se poate, efectua), pot fi deversate.

La Intreprinderea Plafar Orăștie va intra în funcțiune o instalație destinată prelucrărilor care au făcut obiectul acestor cercetări.

Bibliografie

1. VIZY, G., Labo Pharma-Problemes, nr. 310, 1980, p. 483.
2. STOFBERG, J., Parfumer & Flavorist, **12**, nr. 4, 1987, p. 27.
3. * * *, „The Chemistry of Heterocyclic Flavoring and Aroma Compounds", (Ed.) Vernin, G., Wiley – interscience, New York, 1982.
4. SATO, K. și HERRING, K. H., Brevet S.U.A., 367558, 1975.
5. ARCTANDER, S., „Perfume and Flavour Chemicals", (Aroma Chemicals), **I, II**, Montclair, N.Y., S.U.A., 1969.
6. CIESKE, H., C. A., **8**, 1977, 21718 f.
7. MORRIS, A. J., KHETTY, A. și SEITZ, W. E., J. Amer. Oil. Chem. Soc., **56**, 1979, p. 55.
8. AOYAGI, N., KIMURA, R. și MURATA, T., Chem. Pharm. Bull., **22**, 1974, p. 1 008.
9. KIMURA, R., MATSUI, S., SATOSHI, I., TACHIO, A. și MURATA, T., Chem. Pharm. Bull., **28**, 1980, p. 2 570.
10. LOOKER, H. J. și FISHER, S., J. Carbohydrate Chem., **4**, nr. 3, 1983, p. 381.
11. KENNETH, T. D. și JFFAT, N. N., FEBS Lect., **106**, nr. 2, 1979, p. 393; C.A., **92**, 1980, 36642.
12. HAN, H. B., PARK, H. M. și HAN, N.Y., Korean Biochem J., **18**, nr. 4, 1985, p. 337.
13. WASSON, K. B. și ROONEY, S. C., Brevet S.U.A. 3828076, 1974; C.A., **82**, 1975, 57562 g.
14. BARRAND, A. M., CALLINGHAM, A. B. și HIDER, C. R., J. Pharm. Pharmacol., **39**, 1987, p. 203.
15. LEVEY, A. J., BARRAND, A. M., CALLINGHAM, A. B. și HIDER, C. R., Biochem. Pharmacol, **37**, nr. 10, 1988, p. 2 051.
16. MAO, T. D., DRISCOLL, S. J. și MARQUEZ, E. V., J. Med. Chem., 1984, p. 160.
17. LAURENZ, G., Eur. Pat., 94351; C.A., **100**, 1984, 34407 m.
18. * * * Brevet Japonia 5823843; C.A. **99**, 1983, 159416.
19. GIANTURCO, A. M. și FRIEDEL, P., Tetrahedron, **19**, 1963, p. 2 039.
20. GIANTURCO, A. M., GIAMMARINO, S.A. și PITCHER, G. R., Tetrahedron, **19**, 1963, p. 2 059.
21. NAOSHIMA, Y., HAYASHI, Y., ICHIMOTO, I. și UEDA, H., Agr. Biol. Chim., **38**, nr. 7, 1974, p. 1 393.
22. NAOSHIMA, Y., ICHIMOTO, I. și UEDA, H., Agr. Biol. Chem., **40**, nr. 4, 1976, p. 735.
23. ERICKSON, E. L. J. și COLLINS, E. F., J. Org. Chem., **30**, nr. 4, 1965, p. 1 050.
24. NAOSCHIMA, Y., NAKAYAMA, T., KONDO, H., NAYASHI, S. și UEDA, H., Agr. Biol. Chem., **4**, nr. 5, 1984, p. 1 123.
25. UTAKA, M., FUJII, Y. și TAKEDA, A., Chem. Letters, 1985, p. 1 123.
26. VERNIN, G., METZGER, J. și OBRETENOV, T., L'actualité Chimique, mar., 1983, p. 8.
27. FIDDLER, W., DOERR, C. R., WASSERMAN, E. A. și SALAY, M. J., J. Agr. Food. Chem., **14**, nr. 4, 1966, p. 659.
28. SCHIEBERLE, P. și GROSCH, W., Z. Lebensm. Unters. Forsch., **177**, 1983, p. 173.
29. TRESSL, R., HELAK, B. și REWICKI, D., Helvetica Chim. Acta., **65**, nr. 2, 1982, p. 483.
30. VERNIN, G., PÂRKÂNYI, C., BARONE, R., CHANON, M. și METZGER, J., J. Agr. Food. Chem., 35, nr. 5, 1987, p. 761.
31. VERNIN, G., BOUVIN, D. și METZGER, J., „The Self Life of Foods and Beverages", Proceedings of the 4 th International Flavor Conference, Rhodos, Grecia, 1985, Elsevier Science., Publishers B. V., Amsterdam 1986, p. 255.
32. PEPPARD, L. T., HALSEY, A. S., LAWS, J. R. D., Flavor, 1981, p. 579.
33. TRESSL, R. ASIC, 8e Colloque Abidjan, 1979, p. 115.
34. * * * International Symposium on Food Flavors, Paris 1982, (Ed. ADDA). J. și RICHARD, H.), Techniques et Documentation, 1983, p. 207.
35. BARONE, R., CHANON, M., VERNIN, G. și METZGER, J., Rev. Italiano EPPOS **LXII**, nr. 3, 1980, p. 136.
36. VERNIN, G. și METZGER, J., Bull. Soc. Chim. Belg., **90**, nr. 9, 1981, p. 553.
37. BALTES W. și BOCHMANN, G., Z. Lebensm. Unters. Forsch. 5–9 1987, p. 5.
38. BJELDANES, F. L. și CHEW, H., Mut. Research, **67**, 1979, p. 367.
39. KIM, B. S., HAYASE, F. și KOTO, H., Mut. Research, **177**, 1987, p. 9.
40. MILLER, L. R., TATE, E. B., ALINGHAM, P. R. și RUTNER, H., Brevet S.U.A., 211961/1962; C.A. **60**, 1964, 10651 g.
41. MARK, G., MARK, F., MARGARETHA, P. și POLANSKY, E. O., Tetrahedron Lett., nr. 3, 1973, p. 237.
42. CONSTANTINESCU, T., BOROS, O., BUNEA, P., PAR, B., MEZINCA, O., AVRAM, A., VACARCIUC, I. și SAMSON, M., Brevet RO, 95051, 1987.
43. CONSTANTINESCU, T., RUSĂNESCU, G., BOROȘ, O., RĂDULESCU, S., VACARCIUC, I., SAMSON, M., PAR, B., MEZINCA, O., AVRAM, A., CĂDARIU, T., BÎRZAN, A. P. și FRĂȚILĂ, D., Brevet RO 97678, 1989.
44. GOSS, W. A., și REITER, A. A., Ind. and Chem., febr, 1946, p. 132.
45. DASHUNIM, V. M., TOVLINA, M. S., FRIDMAN, S. A. și BELOV, V. N., Zh. Prikl. Kim., 35, 1962, p. 2 085; C.A. **58**, 1963, 2 565 c.
46. MELNICOV, N. I. și SHETOVA, SILOVSCAIA, K. D., J. Obșt. Himii, **28**, 1948, p. 474.
47. BALABAN, T. A., BALLY, I., BISHOP, J. R., RENTEA, N. C. și SUTTON, E. L., J. Chem. Soc., 1964, p. 2 383.
48. COOK, D., Can. J. Chem., **41**, 1963, p. 515.
49. CHIACCHIERINI, E., HAVEL, J. și SOMMER, L., Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 1968, p. 4 215.
50. EVANS, J. R. și MILNE, A. T., Energy & Fuels, **1**, nr. 2, 1987, p. 123.
51. EVANS, J. R. și MILNE, A. T., Energy & Fuels, **1**, nr. 4, 1987, p. 311.
52. VISSER, R., HARBERS, M.A.A., HOVESTAD, A. și STEVENS, W. T., Sixth international Symposium on Capitallary Chromatography, Riva del Garda; Italia, 1985, (Ed. Sandra P. și Bertech W.), Heidelberg, p. 281.
53. GALCERAN, M. T. și EEK, L., Quimica Analitica, **31**, nr. 6, 1977, p. 319.
54. * * * The Merck Index, (Ed. Stecher G. P.), Merck & Co, Inc. Rahway, N.Y., S.U.A., 1968, p. 640.
55. PETROLA, R., Finn. Chem. Lett., 1985, p. 207.
56. BADEA, F., „Mecanismele de reacție în chimia organică", Ed. Științifică, București, 1971, p. 391.
57. RAPPE, C. și NORSTRÄM, Acta Chem. Scand., **22**, 1968, p. 1 852.
58. SCHNECK, R. J. și SPIELMAN, A. M., J. Amer. Chem. Soc., 67, 1945, p. 2 276.
59. BALOESCU, C. și STERESCU, M., „Metode spectrometrice de absorbție aplicate în controlul medicamentelor, „Ed. Medicală București, 1975, p. 123.
60. DOHOS, D., „Electrochemical Data", Ed. Akadèmiai Kiado-Budapesta, 1975, p. 185.

Intrat în redacție: 3.IV.1990

RADU VLĂDEA
VIORICA DALEA
SMARANDA MÂŞU

Membrane lichide

C.Z.: 678—498:66.066

Un nou procedeu de separare cu recuperare a unor specii chimice din amestecuri de două sau mai multe componente este acela care utilizează poliemulsii denumite şi membrane lichide. Se prezintă descrierea tehnicii de lucru cu membrane lichide, modul de preparare a acestora, condiţiile de stabilitate, aspecte referitoare la mecanismul de proces, limitele procesului şi modalitatea de optimizare precum şi unele dintre cele mai semnificative domenii de aplicare a membranelor lichide.

A new separation method with the recovery of some chemical species from the mixture of two or more compounds is the method which uses multiemulsion systems named liquid membranes. This work describes the liquid membrane technique, the preparation of this membrane, the stability conditions, the aspects referring to the process mechanism, the limitation of this process and the possibility of optimization as well as some of the significant domains of the liquid membrane application.

Новым способом разделения с рекуперацией ряда химических специй из смесей двух или многих компонентов является метод, использующий полиэмульсии, называемые и жидкими мембранами. Описана техника работы с жидкими мембранами, способ их изготовления, условия стабильности, аспекты, относящиеся к механизму процесса, пределы применения процесса и способы оптимизации, а также ряд самых важных областей применения жидких мембран.

O membrană este, în general, asimilată cu dubla interfaţă ce separă două fluide şi care acţionează ca o barieră faţă de deplasarea speciilor prezente în cele două faze [1].

Denumirea de membrană lichidă (ML) s-a dat componentei unei emulsii multiple care este formată, în general, din trei faze fluide. Faza membrană (II) desparte o fază în exces, continuă sau discontinuă (III), de o fază internă, dispersă, incapsulată, (I). Membrana lichidă denumeşte şi un film foarte subţire de lichid fixat în sau pe un suport solid (porii unor materiale poroase, granule etc. sau capilarele unor fibre sau fire). ML se consideră a fi membrană de solubilitate, lipsită de pori. Transportul de substanţă prin membrană lichidă se face de la faza externă înspre faza internă şi/sau invers. Pentru aceasta, substanţa respectivă trebuie să se dizolve în ML şi să difuzeze sub această formă în partea opusă dizolvării, prin permeaţie [2, 3].

Primele studii de ML au fost făcute în 1902 de Nernst şi Reisenfeld. În 1968, N.N. Li descoperă că emulsiile multiple au proprietăţi asemănătoare cu ML şi permit un transport selectiv de masă între două lichide separate de aceasta.

Conf. dr. ing. RADU VLĂDEA şi ing. VIORICA DALEA Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. SMARANDA MÂŞU, Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale — Bucureşti. Colectiv de Cercetare — Timişoara.

Utilizarea ML presupune o primă etapă de realizare a unei emulsii de tip apă/ulei (A/U) sau ulei/apă (U/A), care poate fi imobilizată în etapa a II-a de lucru, în porii unui suport polimeric (realizînd o suprafaţă specifică de 100—200 m^2/m^3), poate fi redispersată într-o nouă fază apoasă, cînd se formează o emulsie dublă de tip apă/ulei/apă (A/U/A) sau ulei/apă/ulei (U/A/U). În cazul poliemulsiilor se realizează o suprafaţă specifică de 1 000—3 000 m^2/m^3. Deci, această variantă prezintă o suprafaţă de transfer de masă incomparabil mai mare, fiind mult mai avantajoasă, în condiţiile realizării unei stabilităţi corespunzătoare a emulsiei. În figura 1 [2] este reprezentată globula de emulsie pentru cele două cazuri prezentate U/A/U şi A/U/A. [2].

În figura 2 [2] sînt prezentate cele două etape necesare pentru prepararea emulsiilor multiple:

a) prepararea emulsiei I/II (dimensiuni ale particulelor de 1—100 μm);

b) dispersia emulsiei I/II în faza continuă III (dimensiuni ale particulelor de 0,1—2 mm).

În figura 3 [3] este prezentată schematic o membrană lichidă:

a) modelul unei ML ideale;

b) modelul unei ML reale.

Cazul prezentat se referă la emulsia folosită pentru îndepărtarea fenolului dintr-o fază apoasă, continuă, printr-o ML formată dintr-un ansamblu de

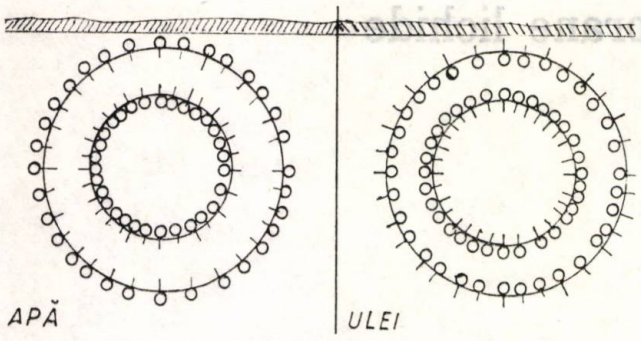


Fig. 1. Succesiunea fazelor apă/ulei/apă (A/U/A) la stînga şi apă ulei/apă/ulei (A/U/A/U) la dreapta, la formarea emulsiilor multiple.

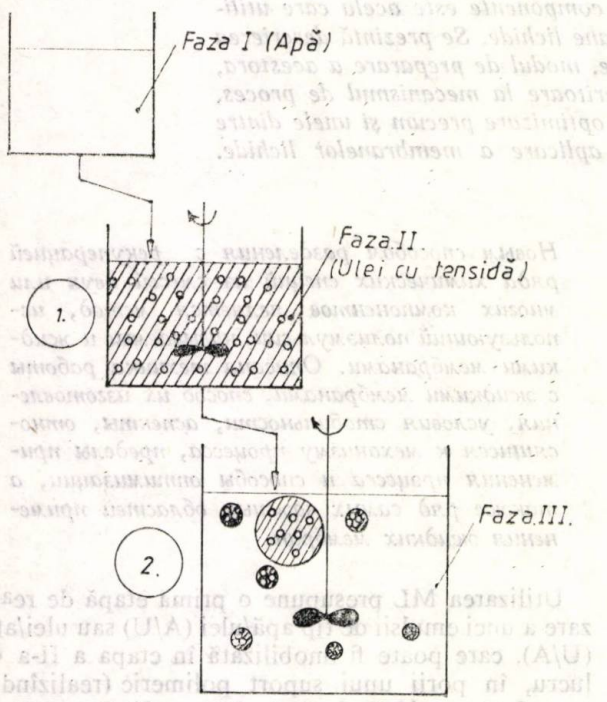


Fig. 2. Succesiunea etapelor de preparare a emulsiilor multiple:
1 — prepararea emulsiei I/II; *2* — dispersia emulsiei I/II în faza continuă III.

hidrocarburi. Grosimea tipică a ML se află în intervalul 1 μm—1 mm.

Stabilizarea ML se face cu ajutorul unui emulgator (sau mai mulţi emulgatori cu efecte sinergetice). Scăderea tensiunii interfaciale între cele două lichide nemiscibile favorizează formarea de emulsii. Adăugarea substanţelor active (tenside) la interfaţa celor două lichide nemiscibile motivează tocmai căderea tensiunii superficiale. Se insistă asupra structurii amfifile a moleculelor de tenside: o parte trebuie să aibă structură polară (partea hidrofilă), iar cealaltă parte o structură nepolară (partea lipofilă care se orientează înspre partea uleioasă). Tensida se dizolvă mai bine într-unul din cele două lichide nemiscibile şi reduce foarte mult tensiunea superficială a acesteia (fig. 1). Tratarea mecanică (exemplu: agitarea energică) a unor astfel de sisteme va avea ca efect transformarea în picături a fazei cu tensiune superficială mai mare (regula lui Bancroft).

Alegerea unei tenside potrivite se face în funcţie de valoarea HLB (balanţa hidrofilă-lipofilă), dar şi printr-o corelare complexă cu factorii de mediu [2, 4 şi 5].

ML se definesc prin: 1) natura forţei motrice a procesului de transport; 2) natura fenomenului de transport. Forţa motrice a procesului de transport este, în general, un gradient al potenţialului chimic, de obicei un gradient de concentraţie. Transportul de substanţă, selectivitatea ML, precum şi viteza de schimb sînt în funcţie de solubilitatea şi coeficienţii de difuziune a permeaţilor din membrană. Procesul de transport este în funcţie de grosimea membranei, [3].

În figura [3] este prezentat, schematic, mecanismul separării unor specii chimice cu ajutorul ML. Figura reprezintă profilul ideal al concentraţiei unui permeat (solut, specie chimică) printr-o ML. Procesul de separare cu membrană lichidă este un procedeu simultan de extracţie-reextracţie: la nivelul exterior al ML are loc extracţia selectivă, iar la nivelul interior are loc reextracţia din ML. Procesul de permeaţie se consideră a fi constituit din cel puţin 5 etape: 1) difuziunea în film prin stratul-limită (1) dintre faze; (2) sorbţia în membrană; (3) difuziunea prin membrană; (4) desorbţie din membrană; (5) difuziunea în film prin stratul-limită (2) dintre faze [3].

Există trei tipuri de difuziune în ML, ilustrate schematic în figura 5 [2, 13]. În figura 5a se ilustrează difuziunea simplă, pasivă, în sensul gradientului

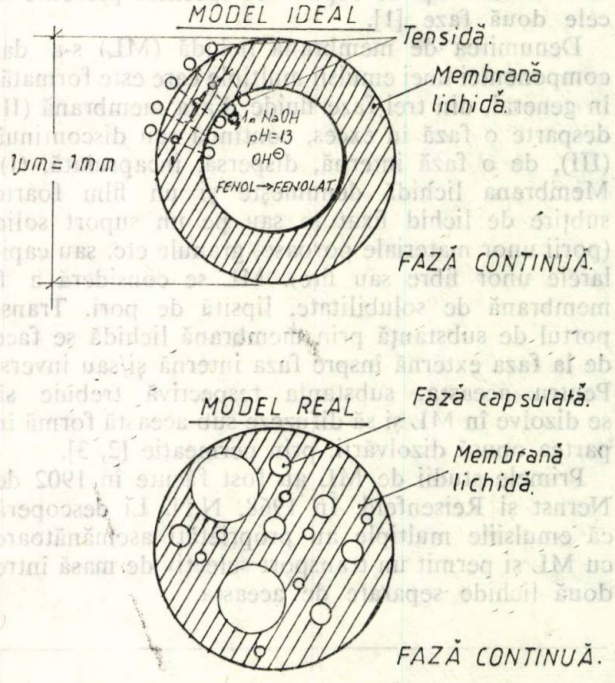


Fig. 3. Prezentarea schematică a unei membrane lichide (ML): *a* — modelul unei ML ideale; *b* — modelul unei ML reale.

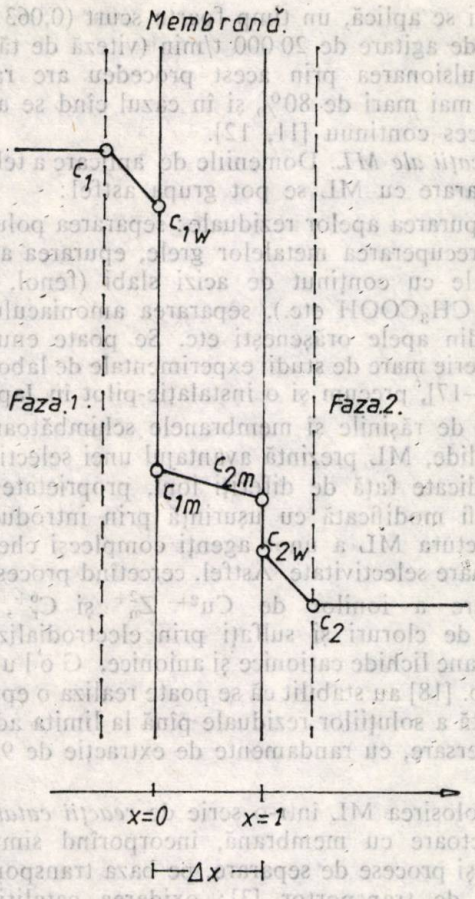


Fig. 4. Prezentarea schematică a profilului de concentrație printr-o membrană lichidă:

c_1 — concentrația speciei chimice la suprafața de separare faza continuă — strat — limită *1*; c_{1w} — concentrația speciei chimice la interfața strat-limită — 1-ML; c_{1m} — concentrația speciei chimice la fața interioară a ML; c_{2m} — concentrația speciei chimice la fața ML, perete opus; c_{2w} — concentrația speciei chimice la interfața ML — strat — limită *2*; c_2 — concentrația speciei chimice la suprafața de separare strat — limită *2* — fază internă

de concentrație sau, mai bine-zis, al activității termodinamice. În figura 5 b se redă transportul facilitat, în care un transportor „carrier", capabil a se combina cu permeatul, se dizolvă în faza de ML. În exemplul din figură, rol de „carrier" are hemoglobina, pentru transportul oxigenului prin membrană. Pe lîngă mărirea vitezei de transport al oxigenului, reacția hemoglobinei cu O_2 fiind specifică, are loc o separare eficientă de alte gaze. Transportul facilitat prin ML a fost aplicat industrial la separarea hidrocarburilor [13]. Cel de-al treilea caz reprezintă un transfer de masă cuplat, la care participă și un „transportor" dizolvat în membrană. Aici se sesizează transportul a două sau mai multe specii. Unele specii asigură prin transferul prin ML un gradient de concentrație (sau potențial chimic) suficient de mare, încît să determine și tranferul altor specii. Dacă transportul speciilor existente are loc în aceeași direcție atunci este vorba de un transport activ sau co-transport. Dacă transportul se face în direcții opuse pentru diferite specii chimice, atunci transportul de masă este secundar și activ sau Counter-transport.

În cazul co-transportului, cele două specii *A* și *B* sînt transportate într-o direcție, iar transportul *C*, după ce se descarcă de acestea, se întoarce neîncărcat. Alegerea corespunzătoare a transportului și a condițiilor de lucru poate duce la separări foarte eficiente de ioni metalici, ceea ce nu este posibil cu membranele polimerice obișnuite. Astfel, membranele de transport cuplat pot fi considerate ca niște pompe chimice. Energia de pompare derivă din mișcarea unei specii în sensul gradientului de concentrație. În figura 5 c este ilustrat un transport cuplat, permeația Cu^{2+} și H^+, folosind un transportor notat *HR*, care este un compus organic, nemiscibil cu apa, dizolvat în ML. Echilibrul existent la cele două interfețe membrană-soluție este dat de reacția:

$$2HR + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuR_2 + 2H^+$$

Complexul neutru CuR_2, format la o interfață, este solubil numai în faza organică și difuzează prin ML la cealaltă interfață, care este menținută la un *p*H scăzut. Aici, reacția fiind reversibilă, se va elibera ionul Cu^{2+} consumîndu-se doi ioni H^+. Se reface deci agentul transportor, care difuzează înapoi în membrană. Astfel, ionii metalici circulă dintr-o parte în alta a membranei, neutralitatea electrică fiind susținută de mișcarea ionilor de H^+ în sens opus.

În acest fel, s-a reușit ca pe o parte a membranei să se concentreze metale pînă la 100 g/l, în timp ce de cealaltă parte s-a realizat o concentrație de ordinul p.p.m.

În locul transportului cuplat a două specii chimice *A* și *B* în aceeași direcție poate să apară transportul celor două specii în direcții opuse. Specia *A* ia locul speciei *B* din complexul transportat, de tip carrier *BC*, care vine din partea opusă. Se formează specia *AC* care va difuza în sens invers închizînd

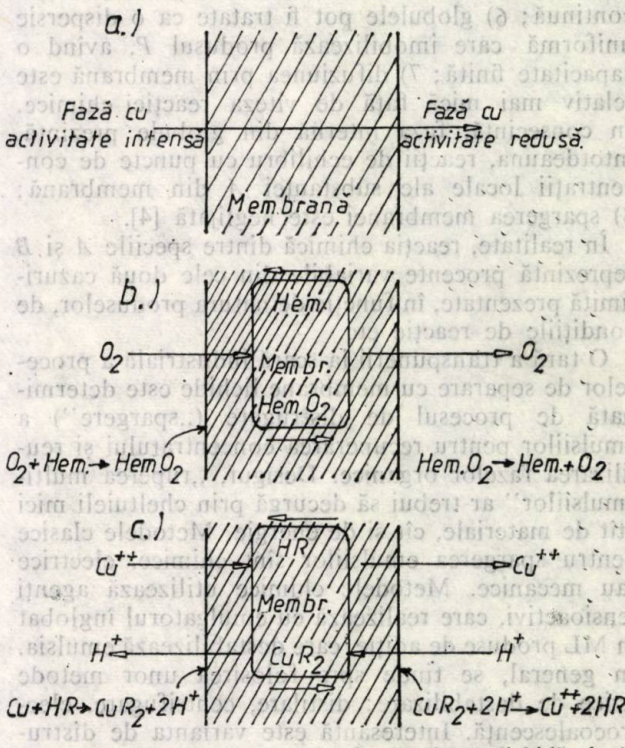


Fig. 5. Clasificarea permeației prin membrana lichidă după Koop și Marr; R. W. Baker și colab:

a — permeație simplă; *b* — permeație prin transport facilitat; *c* — permeație prin transport cuplat.

circuitul. De exemplu, un exces de specie *B* va duce la separarea completă a speciei *A* din faza în exces, [2, 13].

Factorii ce asigură stabilitatea şi eficienţa unei ML sînt: a) natura şi concentraţia substanţei active; b) viscozitatea membranei; c) raport fază I:II; d) raport fază I:III; e) raport fază III:II; f) modul de adăugare a emulsiei I/II la faza III; g) tipul forţelor de forfecare generate în timpul amestecării; h) utilizarea substanţelor de tip carrier pentru transportul mediat; i) natura şi reactivitatea componenţilor din faza III etc. [2].

Descrierea matematică a procesului de extracţie a unei substanţe *A* cu un reactiv *B* aparţinînd globulei, cu formarea unui produs *P* are forma:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} P \quad [4, 6 - 8, 10]$$

a. Presupunînd că reacţia este instantanee şi ireversibilă şi k_1 tinde spre infinit, frontul reacţiei înaintează spre centrul globulei consumîndu-l pe *B*.

b. A doua ipoteză (presupunere), cînd se înlătură restricţia ireversibilităţii, are nevoie de mai mulţi parametri care trebuie controlaţi în timpul fenomenului de transport prin ML, ceea ce complică foarte mult explicaţia teoretică.

Cele două teorii au cîteva ipoteze comune: 1) membrana ML-faza continuă, precum şi membrana ML-faza internă (din globule) sînt faze total nemiscibile; 2) echilibrul local de faze se consideră a fi între membrană şi faza din globule; 3) nu există circulaţie internă între globule; 4) dimensiunea globulelor poate fi exprimată, pentru simplificarea interpretării matematice, la o singură globulă cu diametru mediu; 5) un sistem bine agitat elimină rezistenţa la transfer masic a substanţei *A* din faza continuă; 6) globulele pot fi tratate ca o dispersie uniformă care imobilizează produsul *P*, avînd o capacitate finită; 7) difuziunea prin membrană este relativ mai mică faţă de viteza reacţiei chimice. În consecinţă, faza internă din globule prezintă, întotdeauna, reacţii de echilibru cu puncte de concentraţii locale ale substanţei *A* din membrană; 8) spargerea membranei este neglijată [4].

În realitate, reacţia chimică dintre speciile *A* şi *B* reprezintă procente variabile din cele două cazuri-limită prezentate, în funcţie de natura produselor, de condiţiile de reacţie etc.

O tară a transpunerii la scară industrială a proceselor de separare cu membrane lichide este determinată de procesul de distrugere („spargere") a emulsiilor pentru recuperarea concentratului şi reutilizarea fazelor organice. Desigur, „ruperea multiemulsiilor" ar trebui să decurgă prin cheltuieli mici atît de materiale, cît şi de energie. Metodele clasice pentru spargerea emulsiilor sînt chimice, electrice sau mecanice. Metodele chimice utilizează agenţi tensioactivi, care realizează cu emulgatorul înglobat în ML produse de adiţie, care destabilizează emulsia. În general, se tinde spre folosirea unor metode fizice de destabilizare: distilare, centrifugare, electrocoalescenţă. Interesantă este varianta de distrugere a emulsiilor prin adăugarea unui exces de fază (exemplu, ulei la o emulsie de tip apă/ulei) sub agitare moderată (400 t/min), după care noii emulsii create i se aplică, un timp foarte scurt (0,063 s), o viteză de agitare de 20 000 t/min (viteză de tăiere). Dezemulsionarea prin acest procedeu are randamente mai mari de 80% şi în cazul cînd se aplică în proces continuu [11, 12].

Aplicaţii ale ML. Domeniile de aplicare a tehnicii de separare cu ML se pot grupa astfel:

a. Epurarea apelor reziduale: separarea poluanţilor şi recuperarea metalelor grele, epurarea apelor reziduale cu conţinut de acizi slabi (fenol, H_2S, HCN, CH_3COOH etc.), separarea amoniacului de fenol din apele orăşeneşti etc. Se poate enumera aici o serie mare de studii experimentale de laborator [3, 13—17], precum şi o instalaţie-pilot în Japonia.

Faţă de răşinile şi membranele schimbătoare de ioni solide, ML prezintă avantajul unei selectivităţi mai ridicate faţă de diferiţi ioni, proprietate care poate fi modificată cu uşurinţă prin introducerea în structura ML a unor agenţi complecşi chelatici şi de mare selectivitate. Astfel, cercetînd procesul de extragere a ionilor de Cu^{2+} Z_n^{2+} şi C_r^{6+}, sub formă de cloruri şi sulfaţi prin electrodializă cu membrane lichide cationice şi anionice, G o l u b e v şi colab. [18] au stabilit că se poate realiza o epurare avansată a soluţiilor reziduale pînă la limita admisă de deversare, cu randamente de extracţie de 97,8—99,2%.

b. Folosirea ML într-o serie de *reacţii catalitice*, în reactoare cu membrană, încorporînd simultan reacţii şi procese de separare, pe baza transportului mediat de transportor [3]: oxidarea catalitică a etilenei la acetaldehidă, folosind o ML pe bază de $PbCl_2/CuCl_2$, glicerină, 3-heptanonă şi saponină; oxidarea etilenei la acetat de vinil cu o fază de membrană pe bază de $CH_3COOH/PbCl_2/CuCl_2$; oxidarea aldehidei acetice cu oxigen la acid acetic etc.

Faţă de procesele catalitice eterogene convenţionale, ML catalitice prezintă o serie de avantaje, dintre care se citează următoarele: reacţia chimică şi extracţia nu au loc într-o singură etapă, ML catalitică opune o rezistenţă mică la difuziune, la transportul componentei de alimentare etc.

c. Separarea de gaze; în acest domeniu tot N.N.Li este pionier, brevetînd un separator de gaze (etilenă şi metan) cu ajutorul unei ML sub formă de spumă formată din soluţie apoasă de 2% dodecilsulfat de sodiu şi 60% glicerină, folosind azotul ca gaz purtător [3]. B a k e r [13] menţionează că procesul de separare a gazelor cu ajutorul ML a fost aplicat industrial la separarea hidrocarburilor gazoase.

d. Hidrometalurgia, domeniu major cu mari perspective de utilizare a ML, în vederea separării şi concentrării unor ioni metalici valoroşi. În prezent, în acest domeniu se foloseşte, pe scară largă, procedeul extracţiei cu solvenţi, care, însă, în viitor se întrevede a fi înlocuit prin procesul de separare cu ML, datorită unor avantaje economice importante ale acestuia, cum ar fi: economie de reactivi (solvenţi), folosindu-se numai 1/10—1/100 din cantitatea implicată în extracţia obişnuită. Cheltuielile de investiţie şi de exploatare sînt inferioare în cazul permeaţiei prin ML, faţă de extracţia cu solvenţi [19].

e. Medicină (sisteme artificiale pentru asistarea sau înlocuirea unor organe), biochimie.

f. În biotehnologie, ML se poate utiliza, în principal, sub două forme: imobilizată pe suport solid poros sau sub formă de emulsii multiple. Din punct de vedere ingineresc, ambele tipuri prezintă unele dezavantaje, care limitează încă aplicarea industrială a ML.

Procedeul permeației prin ML fiind foarte recent, lipsește deocamdată o concepție unitară privind proiectarea unei instalații industriale. Există doar instalații-pilot, de exemplu, pentru epurarea apelor reziduale industriale în Japonia [3] și o instalație pilot în R.F.G., pentru studiul permeației prin ML [14].

Dacă apele reziduale rezultate în urma procesului de separare cu ML necesită un grad ridicat de puritate, este nevoie de completarea procesului cu alte procedee de finisare.

Tehnicile de separare cu membrane lichide permit, în condiții ușor accesibile, realizarea unor eficiențe ridicate de înlăturare a unor produse poluante în anumite condiții determinate riguros experimental: a) alegerea unor reactanți adecvați de lucru (solvenți, agenți tensioactivi, agenți interni); b) stabilirea condițiilor optime de formare a membranei (intensitate și timp de amestecare); c) determinarea parametrilor optimi de proces pentru etapa de extracție (contact cu faza continuă, timp de amestecare, raport optim între permeat și agentul intern).

Interesul major care se manifestă azi pe plan mondial, pentru procesele de separare cu ML, este motivat de posibilitățile multiple de aplicare și de efectele economice remarcabile: economie de energie, randamente de separare ridicate, procese continue, mare flexibilitate și robustețe, obținerea de substanțe pure, reducerea fazelor de fabricație, micșorarea pierderilor în soluții reziduale etc.

Bibliografie

1. JEROME, R., Ing. Chem. Belg. 3 , 1971, p. 578.
2. MARR, R. și KOPP, A., Chem. Ing. Tech., **52**, nr. 5, 1980, p. 399.
3. HALWACHS, W. și SCHÜRGEL, K., Chem. Ing. Tech., **50**, nr. 10, 1978, p. 768.
4. BAIRD, R. S., BUNGE, A. L. și NOBLE, R. D., A. I. Ch. E. J., **33**, nr. 1, 1978, p. 43.
5. NAKASHIO, F., GOTO, M., MATSUMOTO, M., IRIE, J. și KONDO, K., J. Membrane Sci., **38**, 1988, p. 249.
6. NOBLE, R. D., WAY, J. D. și POWERS, L. A., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **25**, 1986, p. 450.
7. CAHN, R. L. și LI., N. N., Separ. Sci Technol., **9**, nr. 6, 1974, p. 505.
8. TERRY, R. E., LI, N. N. și HO, W. S., J. Membrane Sci., **10**, 1982, p. 305.
9. PETER, S., CATHRINGH, P. E. și ROSEVILLE, M. N., Desalination, **56**, 1985, p. 17.
10. FALES, J. L. și STROEVE, P., J. Membrane Sci., **21**, 1984, p. 35.
11. KATO, S. și KAWASAKI, J., J. Chem. Eng. Japan, **21**, nr. 3, 1988, p. 321.
12. KATO, S. și KAWASAKI, J., J. Chem. Eng. Japan, **20**, nr. 3, 1987, p. 232.
13. BAKER, R. W., TUTTLE, M. E., KELLY, D. J. și LONSDALE, H. K., J. Membrane Sci., **2**, 1977. p. 231.
14. ACHWALL, S. K. și EDRESS, A. M., Arabian J. Sci. Eng., **13**, nr. 3, 1988, p. 331.
15. XNELING QIAN, XINSHENG Ma., și YXJUN SHI, Water Treatment, **4**, 1989, p. 99.
16. DE HAAN, A. B., BARTELS, P. V. și DE GRANW, J. J. Membrane Sci., **45**, nr. 3, 1989, p. 281.
17. TANIGAKI, M., SHIODE, T., UEDA, M. și EGUCHI, W., Separ. Sci. Technol., **23**, nr. 10/11, 1988, p. 1 145.
18. GOLUBEV, V. N., PURIN, B. A., DIUMAEV, K. M., SLOMA, E. I. și ZASORINA, E. V., Khim. Prom., **5**, 1980, p. 309.
19. DRAXLER, J. și MARR, R., Chem. Ing., **106**, nr. 11, 1983, p, 698.

Intrat în redacție: 20.IV.1990

cooperare-dezvoltare

Societatea Uhde a fost aleasă de Societatea Finolex Group of Purie să construiască la Ratnagiri, la 300 km sud de Bombay, o instalație pentru producerea VCM/PVC. Ea va produce 100 000 t/an VCM și 100 000 t/an PVC după un procedeu pus la punct de societatea Hoechst. Investiția va fi de aproximativ 250 mil. D.M.

Informations Chimie nr. 309 oct. 1989 p. 98.

L. B.

O nouă instalație pentru producerea apei oxigenate va fi construită în Olanda de Societatea Kemira. Ea va avea o capacitate de 20 000 t/an și este prevăzută să intre în producție în anul 1991.

Apa oxigenată va fi utilizată în special în industria de celuloză și hîrtie.

Informations Chimie nr. 309 oct. 1989 p. 98.

L. B.

Societatea Coastal Chem Inc va investi 60 mil. dolari pentru mărirea capacității instalației de amoniac de la Cheyenne de la 500 la 800 t/zi și a instalației de producere a ureei din Nevada, care se va dubla la 350 t/zi. Societatea are intenția de a construi o nouă instalație de producere a acidului azotic, cu o capacitate de 320 t/zi, și una de producere a azotatului de amoniu cu o capacitate de 400 t/zi.

Informations Chimie nr. 309 oct. 1989, p. 99.

L. B.

Societatea argentiniană Yacimientos Petroliferos Fiscales va construi o instalație pentru fabricarea metanolului cu o capacitate de 600 000 t/an în Țara de Foc. Investiția va fi de 250 mil. dolari și va intra în producție în anul 1992.

Informations Chimie, nr. 309, oct. 1989, p. 100.

L. B.

Societatea Eastman Chemicals va dubla capacitatea instalației sale de producere a glicolului de la Longview (Tex.) Extinderea va costa mai multe milioane de dolari și va intra în funcțiune în anul 1991.

Informations Chimie, nr. 309, oct. 1989, p. 100.

L B.

Societatea austriacă Rath va construi în R. F. Germania o instalație pentru producerea fibrelor de oxid de aluminiu de puritate foarte mare, care va necesita o investiție de 13 mil. DM și va intra în funcțiune în acest an. Aceste fibre pot fi utilizate la temperaturi pînă la 1 800°C și se vor folosi, între altele, la izolarea cuptoarelor pentru producerea ceramicii, pentru izolarea instalațiilor chimice etc.

Informations Chimie nr. 310, noiemb. 1989, p. 155.

L.B.

O nouă instalație pentru producerea polietilenei de înaltă densitate va fi construită la Anvers și va avea o capacitate de 100 000 t/an. Ea va intra în producție în anul 1991 și va utiliza procedeele de cataliză Solvay și Philips.

Informations Chimie nr. 310, noiemb. 1989, p. 155.

L.B

În S.U.A., societatea Occidental Chemical a anunțat construcția unei instalații pentru producerea cloratului de sodiu cu o capacitate de 100 000 t/an și va extinde instalația sa de la Taft (La) de 45 000 la 60 000 t/an clorat de sodiu. Noile instalații vor intra în funcțiune în anul 1991.

Informations Chimie nr. 310, noiemb. 1989, p. 156.

L.B.

ALEXANDRU ŞTEFAN

Caracterizarea distribuţiei de mase moleculare (DMM) la polimerizarea ionică

C.Z: 66.095.26:66.012.2.

În lucrare se prezintă modelul matematic al reactorului R de polimerizare ionică a stirenului în prezenţa butil-litiu ca iniţiator. Se urmăreşte caracterizarea distribuţiei de mase moleculare (DMM) în etapa de pornire a reactorului R cît şi obţinerea valorilor respective de regim staţionar. Caracterizarea DMM se face prin mărimile tipice ale distribuţiei de mase moleculare, momentele de distribuţie de ordinele zero întîi şi doi, gradele medii de polimerizare şi indicele de polidispersie.

The paper deals with the mathematical model of the R reactor for ion polymerization of the styrene in the presence of butyl-lithium used as an initiator. The characterization of the distribution of the molecular mass (DMM) in the take-off run and the obtaining of the values of the steady-state regime are had in view. The DMM is characterized by the typical values of the molecular mass distribution: distribution times of the zero, first and second orders, the average polymerization degrees and the polydispersion index.

В работе представлена математическая модель реактора P для ионной полимеризации стирола в присутствии инициатора бутиллития. Следят за характеристиками распределения молекулярных масс (PMM) на стадии пуска реактора P, а также за получением соответствующих значений в стационарном режиме. PMM характеризуют при помощи типичных значений распределения молекулярных масс: моментов распределения нулевого порядка, первого и второго порядка, средних степеней полимеризации и показателя полидисперсии.

Studiul reactoarelor de polimerizare implică stabilirea unor relaţii între caracteristicile geometrice ale reactoarelor, condiţiile de operare tehnologică (temperatură, presiune, turaţia amestecătorului etc.) şi caracteristicile polimerului format. Pentru obţinerea acestor relaţii este necesară cunoaşterea detaliată a reacţiilor chimice care au loc în reactor, descrierea matematică a ecuaţiilor cinetice şi a ecuaţiilor reactorului. În acest scop se folosesc metode matematice capabile de a transforma un sistem practic infinit de ecuaţii cinetice într-o ecuaţie diferenţială în raport cu funcţia generatoare de momente. Efectul principal al metodei constă în aceea că permite calculul concentraţiei unui x-mer fără a fi necesară calcularea concentraţiei precursorilor săi.

Principalul tip de reactor pentru polireacţii, cum sînt cele de polimerizare ionică, este cel cu amestecare cu funcţionare continuă sau discontinuă. Avantajele acestui tip de reactor sînt: domeniul larg de utilizare, de la cele de laborator la cele industriale, flexibilitate mare în funcţionare, folosirea materiilor prime diverse, posibilitatea de curăţire a unor construcţii standardizate pentru diferite întrebuinţări. Reactorul de acest tip are şi cîteva dezavantaje: reducerea ariei suprafeţei specifice de transfer termic (A/V) odată cu creşterea volumului, cu creşterea viscozităţii mediului de reacţie, transferul de căldură, transferul de masă şi amestecarea se fac mai slab.

Prezentul studiu s-a realizat pentru un reactor continuu (cu recirculare internă) considerat cu amestecare perfectă, deci pentru un model cu parametri concentraţi. Implicit, atît concentraţia speciei moleculare de referinţă (de ex. monomerul), cît şi viteza de reacţie, sînt constante în spaţiul de reacţie şi egale cu cele corespunzătoare ieşirii din reactor.

Pentru acest model lucrarea îşi propune să analizeze regimul optim de pornire. Acesta este asigurat prin creşterea temperaturii la limita superioară admisibilă într-un timp scurt.

Controlul optimal are ca obiect de studiu durata acestui regim tranzitoriu şi ca scop principal, minimizarea duratei de intrare în regim staţionar bazată pe reglarea uneia sau mai multor variabile de decizie şi control.

Dr. ing. ALEXANDRU ŞTEFAN, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

I. Model cinetic la polimerizarea ionică

Polimerizarea ionică decurge prin adiția în trepte, formula moleculară a unității structurale fiind identică cu cea a monomerului. Formarea polimerului activ are loc în regim nestaționar din cauza absenței reacției de întrerupere. Mecanismul de reactie considerat cuprinde reacția de inițiere și reacțiile de propagare.

Polimerizarea ionică se realizează prin inițiatori ionici. Dacă purtătorul de lanț din acest tip de polimerizare este ionul de carboniu, polimerizarea este cationică, iar dacă purtătorul de lanț este carbanionul, polimerizarea este anionică.

Polimerizările de acest tip duc, de obicei, la polimeri cu masă moleculară foarte mare; reacțiile se desfășoară cu viteză mare. Aceasta reprezintă un inconvenient în a obține date cinetice sau în a reproduce procesul.

Inițierea polimerizării ionice decurge prin transferul unui ion sau a unui electron la sau de la monomer prin formarea unei perechi de ioni. Se presupune că ionul de sens contrar din pereche rămîne apropiat de capătul lanțului în creștere, în special, în medii care au constanta dielectrică scăzută. Pentru obținerea lanțurilor polimerice lungi și conversii ale monomerului mari se folosesc concentrații mici de inițiator de ordinul a 10^{-6} mol.l^{-1}. Deci, în polimerizări ionice lungimea macromoleculelor este dependentă de concentrația de inițiator și conversia monomerului.

Față de polimerizarea radicalică, terminarea nu are loc prin reacția dintre două lanțuri în creștere, de obicei cuprinde reacții monomoleculare dintre un lanț cu ionul de sens contrar sau o reacție de transfer ce formează o specie slabă care nu mai participă la reacții de propagare.

Sistemele de reacție sînt de cele mai multe ori eterogene. Ele conțin catalizatori anorganici și monomeri organici. De multe ori se obțin efecte secundare prin adaosul de component terțiar respectiv un cocatalizator prezent în concentrație scăzută.

Schema cinetică a polimerizării ionice include etapa de inițiere:

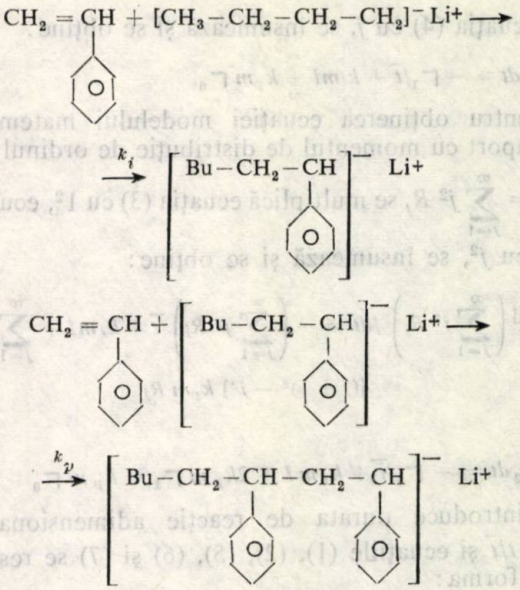
$$m + I \xrightarrow{k_i} R_1$$

și etapa de propagare:

$$m + R_x + \xrightarrow{k_p} R_{x+1},\ x \geqslant 1.$$

Se va adopta ipoteza reactivităților egale, deci constantele vitezelor reacțiilor de propagare k_p au aceeași valoare indiferent de actul elementar de propagare.

Se va exemplifica, în continuare, cinetica polimerizării stirenului în prezența butil-litiului ca inițiator:



II. Modelul matematic în regim dinamic

Modelul reactorului constă din ecuațiile de conservare ale speciilor moleculare ce apar în timpul polimerizării ionice scrise peste întregul volum de reacție și ale energiei:

— ecuația de conservare a inițiatorului:

$$dI/dt = (I_0 - I)/\bar{t} - k_i\, mI \tag{1}$$

— ecuația de conservare a monomerului:

$$dm/dt = (m_0 - m)/\bar{t} - k_i\, mI - k_p\, m \sum_{j=1}^{\infty} R_j \tag{2}$$

— ecuația de conservare a merului R_1:

$$dR_1/dt = (R_{1,0} - R_1)/\bar{t} + k_i\, mI - k_p m\, R_1 \tag{3}$$

— ecuația de conservare a merului R_j:

$$dR_j/dt = (R_{j,0} - R_j)/\bar{t} - k_p m\, R_j + k_p m\, R_{j-1},\ j \geqslant 2 \tag{4}$$

în care $\bar{t} = V/Dv$ reprezintă durata medie de staționare în reactor. Se consideră că alimentarea reactorului R se face numai cu monomer și inițiator, deci $R_{j,0} = 0$ pentru $j \geqslant 1$.

Prin însumarea ecuațiilor (3) și (4) se obține:

$$d\left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j\right)/dt = -\left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j\right)/\bar{t} + k_i mI.$$

Ținînd seama de expresia momentului de distribuție de ordinul zero $\Gamma_0 = \sum_{j=1}^{\infty} R_j$ ecuația de mai sus devine:

$$d\Gamma_0/dt = -\Gamma_0/\bar{t} + k_i mI. \tag{5}$$

Pentru obținerea ecuației modelului matematic în raport cu momentul de distribuție de ordinul întîi $\Gamma_1 = \sum_{j=1}^{\infty} jR_j$ se multiplică ecuația (3) cu

1, ecuația (4) cu j, se însumează și se obține:

$$d\Gamma_1/dt = -\Gamma_1/\bar{t} + k_i m I + k_p m \Gamma_0. \quad (6)$$

Pentru obținerea ecuației modelului matematic în raport cu momentul de distribuție de ordinul doi $\Gamma_2 = \sum_{j=1}^{\infty} j^2 R_j$ se multiplică ecuația (3) cu 1^2, ecuația (4) cu j^2, se însumează și se obține:

$$d\left(\sum_{j=1}^{\infty} j^2 R_j\right)/dt = -\left(\sum_{j=1}^{\infty} j^2 R_j\right)\bar{t} + k_i m I + \sum_{j=1}^{\infty} [(j+1)^2 - j^2] k_p m R_j$$

sau

$$d\Gamma_2/dt = -\Gamma_2/\bar{t} + k_i m I + 2k_p m \Gamma_1 + k_p m \Gamma_0 \quad (7)$$

Se introduce durata de reacție adimensională $\tau = t/\bar{t}$ și ecuațiile (1), (2), (5), (6) și (7) se rescriu sub forma:

$$dI/d\tau = I_0 - I - k_i m I\bar{t} = f_1 \quad (8)$$

$$dm/d\tau = m_0 - m - k_i m I\bar{t} - k_p \Gamma_0 m\bar{t} = f_2 \quad (9)$$

$$d\Gamma_0/d\tau = -\Gamma_0 + k_i m I\bar{t} = f_3 \quad (10)$$

$$d\Gamma_1/d\tau = -\Gamma_1 + k_i m I\bar{t} + k_p m \Gamma_0\bar{t} = f_4 \quad (11)$$

$$d\Gamma_2/d\tau = -\Gamma_2 + k_i m I\bar{t} + 2k_p m \Gamma_1\bar{t} + k_p m \Gamma_0\bar{t} = f_5. \quad (12)$$

Modelul matematic se completează cu ecuațiile de conservare a energiei. Reacția de polimerizare ionică este exotermă și din reactor se evacuează o cantitate de căldură cu agentul de răcire. Ecuația de conservare a energiei are expresia:

$$v\rho c_p\, dT/dt = D_v \rho\, c_p (T_0 - T) + (-\Delta H_{R.p}) v_{R.p} V + (-\Delta H_{R,i}) v_{R,i} V - KS(T - \bar{T}_R) \quad (13)$$

Se împarte ecuația (13) prin $D_v\rho c_p$, se introduce durata de reacție adimensională τ și ecuația de mai sus se rescrie sub forma:

$$dT/d\tau = T_0 - T + (-\Delta H_{R.p}) v_{R.p}\bar{t}/(\rho c_p) + (-\Delta H_{R,i}) v_{R.i}\bar{t}/(\rho c_p) - KS(T - \bar{T}_R)\bar{t}/(D_v\rho c_p) \quad (14)$$

Explicitînd expresiile vitezelor reacțiilor de inițiere și propagare se obtine:

$$dT/d\tau = T_0 - T + (-\Delta H_{R.p}) k_p m \Gamma_0\bar{t}/(\rho c_p) + (-H_{R,i}) k_i m I\bar{t}/(\rho c_p) - KS(T - \bar{T}_R)/(D_v\rho c_p) = f_6 \quad (15)$$

III. Modelul matematic în regim staționar

În regim staționar $d/d\tau = 0$ și sistemul de ecuații (8—12) și (15) devine:

$$I_0 - I_s = k_i m_s I_s\bar{t} \quad (16)$$

$$m_0 - m_s = k_i m_s I_s\bar{t} + k_p m_s \Gamma_{0,s}\bar{t} \quad (17)$$

$$\Gamma_{0,s} = k_i m_s I_s\bar{t} \quad (18)$$

$$\Gamma_{1,s} = k_i m_s I_s\bar{t} + k_p m_s \Gamma_{0,s}\bar{t} \quad (19)$$

$$\Gamma_{2,s} = k_i m_s I_s\bar{t} + k_p m_s\bar{t}(2\Gamma_{1,s} + \Gamma_{0,s}) \quad (20)$$

$$T_0 - T_s = -(-\Delta H_{R.p}) k_p m_s \Gamma_{0,s}\bar{t}/(\rho c_p) - (-\Delta H_{R,i}) k_i m_s I_s\bar{t}/(\rho c_p) + KS(T_s - \bar{T}_R)/(D_v\rho c_p) \quad (21)$$

Se introduc următoarele adimensionalizări: $\alpha = k_i I_s\bar{t}$, $\beta = k_p m_s\bar{t}$, $\gamma = k_i m_s\bar{t}$ și sistemul de ecuații (16)—(21) se rescrie sub forma:

$$I_0 - I_s = \alpha m_s \quad (22)$$

$$m_0 - m_s = \alpha m_s + \beta \Gamma_{0,s} \quad (23)$$

$$\Gamma_{0,s} = \alpha m_s \quad (24)$$

$$\Gamma_{1,s} = \alpha m_s + \beta \Gamma_{0,s} \quad (25)$$

$$\Gamma_{2,s} = \alpha m_s + \beta(2\Gamma_{1,s} + \Gamma_{0,s}) \quad (26)$$

$$T_s - T_0 = (-\Delta H_{R,p})\beta\Gamma_{0,s}/(\rho c_p) + (-\Delta H_{R,i})\alpha m_s/(\rho c_p) - KS(T_s - \bar{T}_R)/(D_v\rho c_p). \quad (27)$$

Corespunzător stării staționare se pot calcula gradele medii de polimerizare și indicele de polidispersie:

— gradul mediu gravimetric de polimerizare în regim staționar:

$$\bar{x}_{w,s} = \Gamma_{2,s}/\Gamma_{1,s} = [k_i m_s I_s\bar{t} + k_p m_s\bar{t}(2\Gamma_{1,s} + \Gamma_{0,s})]/(k_i m_s I_s\bar{t} + k_p m_s \Gamma_{0,s}\bar{t}) = 1 + 2k_p m_s \Gamma_{1,s}\bar{t}/\Gamma_{1,s} = 1 + 2\beta; \quad (28)$$

— gradul mediu numeric de polimerizare în regim staționar:

$$\bar{x}_{n,s} = \Gamma_{1,s}/\Gamma_{0,s} = (k_i m_s I_s\bar{t} + k_p m_s \Gamma_{0,s}\bar{t})/(k_i m_s I_s\bar{t}) = 1 + \beta; \quad (29)$$

— indicele de polidispersie în regim staționar:

$$D_s = \bar{x}_{w,s}/\bar{x}_{n,s} = (1 + 2\beta)/(1 + \beta) = 2 - 1/(1 + \beta) = 2 - \bar{x}_{n,s}^{-1}. \quad (30)$$

Rezolvarea sistemului de ecuații (16)—(21) permite determinarea valorilor staționare. Pentru următoarele date prezentate în tabelul 1 se obțin valorile staționare pentru gradele medii de polimerizare din ecuațiile (28) și (29): $\bar{x}_{w,s} = 836{,}18$, $\bar{x}_{n,s} = 417{,}66$. Din ecuația (30) rezultă valoarea staționară a indicelui de polidispersie: $\bar{D}_s = 1{,}997$. Pentru temperatura staționară se obține valoarea $T_s = 70°C$.

Tabelul 1

PARAMETRII CINETICI, DE OPERARE, CONSTRUCTIVI ȘI PROPRIETĂȚI FIZICE

Nr. crt.	Simbol	Unități de măsură	Valoare
1	I_0	$mol \cdot l^{-1}$	0,01
2	m_0	$mol \cdot l^{-1}$	5
3	t	h	5
4	k_i	$l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	0,032
5	k_p	$l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	1,2
6	V	m^3	3
7	D_v	$m^3 \cdot min^{-1}$	0,01
8	$(-\Delta H_{R,i})$	$kJ \cdot mol^{-1}$	11
9	$(-\Delta H_{R,p})$	$kJ \cdot mol^{-1}$	74
10	E_i	$kJ \cdot mol^{-1}$	81
11	E_p	$kJ \cdot mol^{-1}$	80,7
12	$k_{i,0}$	$l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	$7{,}03 \cdot 10^{10}$
13	$k_{p,0}$	$l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	$2{,}37 \cdot 10^{12}$
14	K	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	500
15	S	m^2	22
16	T_0	°C	20
17	$\bar{T}_R$	°C	20
18	ρ	$kg \cdot m^{-3}$	813,8
19	c_p	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	2 060

IV. Determinarea valorilor în regim dinamic

Pentru a analiza regimul de pornire şi evoluţia procesului în timp pînă la atingerea stării staţionare este necesară cunoaşterea valorilor momentane ale mărimilor de stare: m, I, Γ_0, Γ_1, Γ_2 şi T. Acestea se determină prin integrarea numerică a sistemului de ecuaţii (8)—(12) şi (15) folosind algoritmul Euler de integrare a sistemelor de ecuaţii diferenţiale ordinare:

$$m_{j+1} = m_j + \Delta\tau \cdot f_{2,j}$$

$$I_{j+1} = I_j + \Delta\tau \cdot f_{1,j}$$

$$\Gamma_{0,j+1} = \Gamma_{0,j} + \Delta\tau \cdot f_{3,j}$$

$$\Gamma_{1,j+1} = \Gamma_{1,j} + \Delta\tau \cdot f_{4,j}$$

$$\Gamma_{2,j+1} = \Gamma_{2,j} + \Delta\tau \cdot f_{5,j}$$

$$T_{j+1} = T_j + \Delta\tau \cdot f_{6,j}$$

în care: $f_{i,j} = f_i\,(m_j, I_j, \Gamma_{0j}, \Gamma_{2j}, \Gamma_{2,j}, T_j)$, $i = \overline{1,6}$; condiţiile iniţiale sînt: $I_0 = 0{,}01$ mol.l^{-1}, $m_0 = 5$ mol.l^{-1}, $\Gamma_{0.0} = 0$, $\Gamma_{1.0} = 0$, $\Gamma_{2.0} = 0$, $T_0 = 20$°C, $\Delta\tau = 0{,}1$.

Evoluţia procesului este reprezentată în figurile 1—5. În figura 1 este reprezentată variaţia concentraţiei iniţiatorului şi monomerului funcţie de durata de reacţie adimensională. Se constată scăderea exponenţială în timp a concentraţiei iniţiatorului, ceea ce corespunde evoluţiei cinetice a procesului.

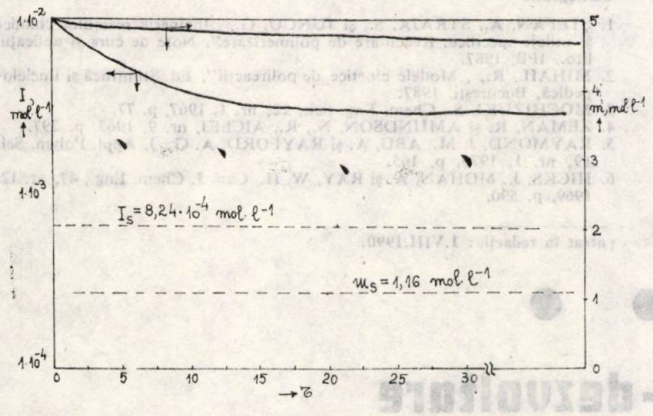


Fig. 1. Variaţia concentraţiei iniţiatorului şi a monomerului în funcţie de durata de reacţie adimensională.

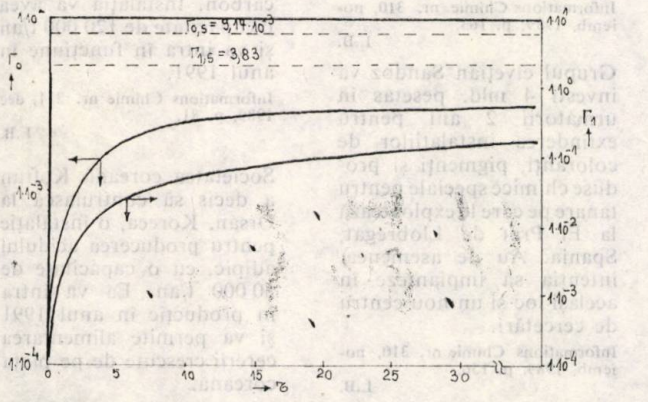


Fig. 2. Variaţia momentului de distribuţie de ordinul zero şi ordinul întîi în funcţie de durata de reacţie adimensională.

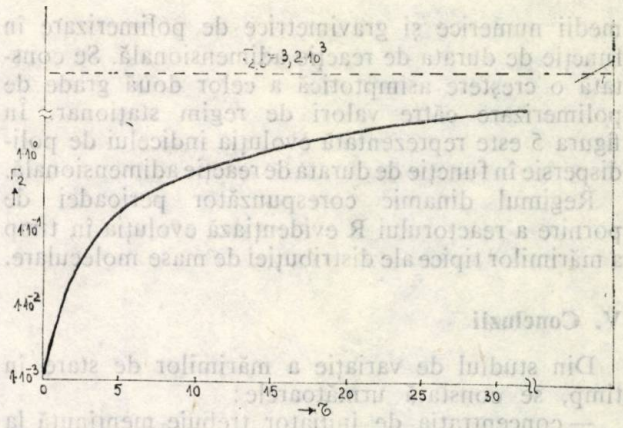


Fig. 3. Variaţia momentului de distribuţie de ordinul doi în funcţie de durata de reacţie adimensională.

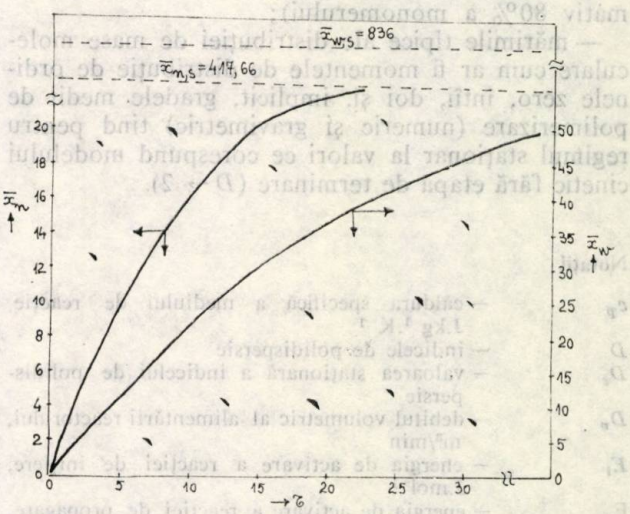


Fig. 4. Variaţia gradului mediu numeric şi gravimetric de polimerizare în funcţie de durata de reacţie adimensională.

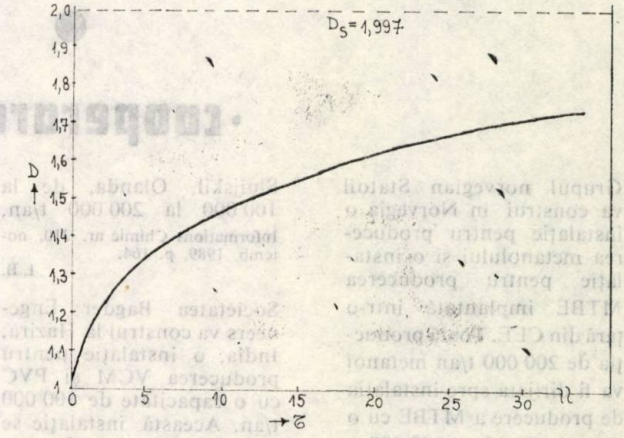


Fig. 5. Variaţia indicelui de polidispersie în funcţie de durata de reacţie adimensională.

O scădere asemănătoare se observă şi la concentraţia monomerului. În figurile 2 şi 3 sînt prezentate evoluţiile momentelor de distribuţie de ordinele zero, întîi şi doi în funcţie de durata de reacţie adimensională. Se constată o creştere asimptotică a celor trei momente de distribuţie către valorile de regim staţionar. În figura 4 sînt prezentate evoluţiile gradelor

medii numerice şi gravimetrice de polimerizare în funcţie de durata de reacţie adimensională. Se constată o creştere asimptotică a celor două grade de polimerizare către valori de regim staţionar. În figura 5 este reprezentată evoluţia indicelui de polidispersie în funcţie de durata de reacţie adimensională.

Regimul dinamic corespunzător perioadei de pornire a reactorului R evidenţiază evoluţia în timp a mărimilor tipice ale distribuţiei de mase moleculare.

V. Concluzii

Din studiul de variaţie a mărimilor de stare în timp, se constată următoarele:

— concentraţia de iniţiator trebuie menţinută la valori mici, aproximativ egale cu cele de regim staţionar (8.10^{-4}mol.l^{-1}), ceea ce corespunde unor lanţuri macromoleculare lungi (conversie de aproximativ 80% a monomerului);

— mărimile tipice ale distribuţiei de mase moleculare cum ar fi momentele de distribuţie de ordinele zero, întîi, doi şi, implicit, gradele medii de polimerizare (numeric şi gravimetric) tind pentru regimul staţionar la valori ce corespund modelului cinetic fără etapă de terminare ($D \rightarrow 2$).

Notaţii

c_p — căldura specifică a mediului de reacţie, J.kg^{-1}.K^{-1}
D — indicele de polidispersie
D_s — valoarea staţionară a indicelui de polidispersie
D_v — debitul volumetric al alimentării reactorului, m^3/min
E_i — energia de activare a reacţiei de iniţiere, J.mol^{-1}
E_p — energia de activare a reacţiei de propagare, J.mol^{-1}
$-\Delta H_{R,p}$ — entalpia reacţiei de propagare, J.mol^{-1}
$(-\Delta H_{R,i})$ — entalpia reacţiei de iniţiere, J.mol^{-1}
I_0 — concentraţia iniţială a iniţiatorului, mol.l^{-1}
I — concentraţia curentă a iniţiatorului, mol.l^{-1}
I_s — concentraţia staţionară a iniţiatorului, mol.l^{-1}
$k_{i,o}, k_{p,o}$ — factori preexponenţiali, l.mol^{-1}. min^{-1}
k_i — constanta vitezei reacţiei de iniţiere, l.mol^{-1}. min^{-1}
k_p — constanta vitezei reacţiei de propagare, l.mol.$^{-1}$ min^{-1}
K — coeficient total de transfer termic, W.m^{-2}.K^{-1}
m_0 — concentraţia iniţială a monomerului, mol.l^{-1}
m — concentraţia curentă a monomerului, mol.l^{-1}
m_s — concentraţia staţionară a monomerului, mol.l^{-1}
R_1 — concentraţia merului 1, mol.l^{-1}
R_i — concentraţia merului j, mol.l^{-1}
S — aria suprafeţei de transfer termic, m^2
t — durata reacţiei, h
$\bar{t}$ — durata medie de staţionare în reactor, h
T_O — temperatura monomerului în alimentarea reactorului, °C
$\bar{T}_R$ — temperatura medie a agentului de răcire, °C
x — numărul de unităţi structurale în lanţul macromolecular
$\bar{x}_n$ — gradul mediu numeric de polimerizare
$\bar{x}_w$ — gradul mediu gravimetric de polimerizare
$\bar{x}_{n,s}, \bar{x}_{w,s}$ — valorile staţionare ale gradelor de polimerizare
v_R — viteza de reacţie, mol.l^{-1}. min^{-1}
V — volumul de reacţie, m^3
Γ_0 — momentul de distribuţie de ordinul zero
Γ_1 — momentul de distribuţie de ordinul întîi
Γ_2 — momentul de distribuţie de ordinul doi
$\Gamma_{0,s}, \Gamma_{1,s}, \Gamma_{2,s}$ — valorile staţionare ale momentelor de distribuţie
ρ — densitatea amestecului de reacţie, kg.m^{-3}
τ — durata de reacţie adimensională

Bibliografie

1. ŞTEFAN, A., STRAJA, S., şi JUNCU, G., „Ingineria reacţiilor chimice şi utilaje specifice. Reactoare de polimerizare". Note de curs şi aplicaţii, litо., IPB, 1987.
2. MIHAIL, R., „Modele cinetice de polireacţii", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1987.
3. MOCHIZUKI, S., Chem. Eng. Sci., **22**, nr. 1, 1967, p. 77.
4. ZEMAN, R. şi AMUNDSON, N., R., AIChEJ, nr. 9, 1963, p. 297.
5. RAYMOND, J. M., ABU, A. şi RAYFORD, A. G., J. Appl. Polym. Sci. **19**, nr. 1, 1975, p. 165.
6. HICKS, J., MOHAN, A. şi RAY, W. H., Can. J. Chem. Eng., **47**, nr. 12, 1969, p. 590.

Intrat în redacţie: 1.VIII.1990.

cooperare-dezvoltare

Grupul norvegian Statoil va construi în Norvegia o instalaţie pentru producerea metanolului şi o instalaţie pentru producerea MTBE implantată într-o ţară din CEE. Toată producţia de 200 000 t/an metanol va fi dirijată spre instalaţia de producere a MTBE cu o capacitate de 400 000—500 000 t/an.

Informations Chimie nr. 310, noiemb. 1989, p. 164.

L.B.

Datorită cererilor mereu crescînde de bioxid de carbon, Societatea Norsk Hydro va dubla capacitatea instalaţiei de producere a bioxidului de carbon de la Sluijskil, Olanda, de la 100 000 la 200 000 t/an.

Informations Chimie nr. 310, noiemb. 1989, p. 164.

L.B.

Societatea Bagder Engeneers va construi la Hazira, India, o instalaţie pentru producerea VCM şi PVC cu o capacitate de 100 000 t/an. Această instalaţie se va baza pe un procedeu pus la punct de Societatea BF Goodrich (clorurarea directă a etilenei) şi va intra în funcţiune la începutul anului 1991.

Informations Chimie, nr. 310, noiemb. 1989, p. 168.

L.B.

Societatea Erika din Columbia va construi la Girardota, o instalaţie pentru producerea poliesterului cu o capaciate de 100 t/zi. Investiţia va fi de 70 mil. DM.

Informations Chimie nr. 310, noiemb. 1989, p. 163.

L.B.

Grupul elveţian Sandoz va investi 4 mld. pesetas în următorii 2 ani pentru extinderea instalaţiilor de coloranţi, pigmenţi şi produse chimice speciale pentru tanare pe care le exploatează la El Prat de Llobregat, Spania. Au de asemenea, intenţia să implanteze în acelaşi loc şi un nou centru de cercetări.

Informations Chimie nr. 310, noiemb. 1989, p. 156.

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea fenolului, va fi construită de Societatea japoneză Nippon Steel Chemical la Kitakyushu utilizînd tehnologia Stamicarbon. Instalaţia va avea o capacitate de 120 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1991.

Informations Chimie nr. 311, dec 1989, p. 81.

L.B.

Societatea coreană Kofran a decis să contruiască la Orsan, Koreea, o instalaţie pentru producerea acidului adipic, cu o capacitate de 50 000 t/an. Ea va intra în producţie în anul 1991 şi va permite alimentarea cererii crescute de pe piaţa coreană.

Informations Chimie, nr. 311, dec. 1989, p. 84.

L.B

LIGIA STOICA
LIVIA MAGYAR

Aspecte ale cineticii flotației ionice și iono-moleculare

II. Flotația Cu (II) cu colectori aminici

C.Z.: 661.185;546.562

Lucrarea abordează aspecte ale cineticii procesului de flotație iono-moleculară a Cu(II) cu colectori aminici: acetat de laurilamină (LA) și acetat de stearilamină (SA). Din reprezentări grafice $\ln \frac{C_t}{C_o} = f(t)$ *pentru condiții experimentale bine determinate, rezultă o evoluție în timp a procesului de separare conform unei cinetici formale de ordinul I.*

The paper deals with aspects regarding the kinetics of the Cu(II) ion-molecular flotation process with amine collectors: laurylamine acetate (LA) and stearylamine acetate (SA). The graphical representations $\ln \frac{C_t}{C_o} = f(t)$ *for adequately determined experimental conditions show a development of the separation process according to the I order formal kinetics.*

В работе исследуются аспекты кинетики процесса ионо-молекулярной флотации Cu (II) аминовыми коллекторами: ацетатом лауриламина и ацетатом стеариламина. Из графических изображений $\ln \frac{C_t}{C_o} = f(t)$ *для хорошо определенных опытных условий вытекает развитие по времени процесса выделения в соответствии с формальной кинетикой порядка I.*

Așa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [1], complexitatea factorilor de influență și rapiditatea instalării echilibrului în procesele de flotație ionică și iono-moleculară au impus unele limitări în abordarea studiilor cinetice. Cu toate acestea, există referiri bibliografice care argumentează pentru încadrarea separării diferitelor specii de coliganzi în categoria proceselor de ordinul I.

Grieves și Bhattacharyya [2], studiind separarea speciei $[Fe\ Fe(CN)_6]^{2-}$ cu colector cationic prin flotație ionică cu aer dispersat, au stabilit o ecuație a vitezei de reacție de forma:

$$-\frac{d\tau}{dt} = 0{,}264 \cdot \tau^{0{,}93} \qquad (1)$$

unde:

τ este masa coligandului prezent în sistem;
t — timpul, min.

Rubin și colab. [3] au stabilit că flotația speciilor de Cu(II) cu dodecilsulfat de sodiu poate fi considerată ca un proces cu o cinetică de ordinul I, expresia vitezei de reacție fiind de forma:

$$\ln [(M-R)/M] = kt/M \qquad (2)$$

unde:

M este fracțiunea maximă de coligand extrasă;
R — fracțiunea de coligand extrasă la timpul t.

Relația (2) a fost folosită de Sheiham și Pinfold [4] pentru stabilirea constantei de viteză a reacției de ordinul I, în cazul separării clorurii de hexadeciltrimetilamoniu.

Aceeași relație (2), cu unele modificări, a fost folosită de Rubin [5] în studiul cinetic al flotației precipitatelor considerat tot ca un proces de ordinul I:

$$\log (M-R) = \log B - m \log t \qquad (3)$$

unde:

m și B sînt constante;
M și R au aceleași semnificații prezentate pentru relația (2).

Randamentele maxime de separare se ating în timp foarte scurt în flotația precipitatelor, separarea fiind practic completă în cîteva minute. Din acest motiv, studiile cinetice sînt deosebit de dificile și impun folosirea unor tehnici experimentale speciale.

Partea experimentală

Reactivi, aparatură, metodologie.

Considerațiile teoretice menționate anterior stau la baza acestei lucrări în care autorii își propun verificarea lor experimentală pe unele sisteme privind flotația iono-moleculară a Cu(II) cu colectori

Conf. dr. ing. LIGIA STOICA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. LIVIA MAGYAR, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Chimie Industrială.

aminici: acetat de laurilamină (LA) și acetat de stearilamină (SA).

Au fost folosite soluții de Cu(II) preparate prin cîntărire din $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ p.a., de concentrație $3 \cdot 10^{-2}$—$3 \cdot 10^{-4}$M în Cu(II).

Ca reactiv precipitant și regulator de *p*H s-a folosit soluție de NaOH 1M, iar ca reactiv colector: LA și SA de concentrație $6 \cdot 10^{-4}$ M în etanol: apă = 1:1.

Experimentările de flotație s-au realizat pe o instalație de laborator pentru flotația cu aer dispersat, descrisă într-o lucrare anterioară [6].

Reglarea și controlul *p*H-ului s-au efectuat cu un *p*H-metru de tip MV-84.

Concentrația inițială C_0 și concentrația la timpul „*t*", notată C_t, exprimate în μg/ml, s-au determinat prin metoda spectrofotometrică cu dietilditiocarbamat de sodiu [7], la un aparat de tip VSU — Carl Zeiss Jena.

S-a urmărit evoluția în timp a randamentului de separare recuperativă a Cu(II), prelevînd sistematic probe din minut în minut în condiții experimentale bine determinate, cu variația unui singur parametru. Cu valorile randamentelor de extracție, notate % *R*, s-a reprezentat grafic funcția $\ln \frac{C_t}{C_0} = f(t)$ pentru fiecare sistem coligand — colector.

S-au calculat constantele de viteză pentru unele cazuri experimentale, folosind relația:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_t} \qquad (4)$$

Rezultate și discuții

Sistemul Cu(II)—LA

În figura 1 s-a reprezentat grafic $\ln \frac{C_t}{C_0} = f(t)$; $C_0 = 20$ μg/ml Cu(II), raport molar $\frac{C_c}{C_s} = 1$, debit de gaz 13,6 cm³/min, pentru diferite valori de *p*H ale sistemului de flotație iono-moleculară. Se constată același tip de evoluție în timp a procesului, ca și în cazul sistemului Cu(II) — NaLS [1].

Schimbarea de pantă se instalează la maximum 2 min, moment în care se atinge starea de echilibru la randamente de separare maxime.

În figura 2 s-a reprezentat grafic $\ln \frac{C_t}{C_0} = f(t)$; $C_0 = 57{,}6$ μg/ml și în mod corespunzător concentrația colectorului, astfel încît să rezulte rapoartele molare $\frac{C_c}{C_s} = 1$ și $\frac{C_c}{C_s} = 0{,}3$.

Alura asemănătoare a reprezentărilor grafice din figurile 1 și 2, pledează pentru o cinetică probabilă de ordinul I din momentul instalării echilibrului.

Calculul constantei de viteză *k*, conform relației (3), pentru sistemul Cu(II):LA este redat în tabelul 1 la timpul $t = 5$, respectiv $t' = 10$ min. Se remarcă o reproducere sistematică a raportului:

$$\frac{t}{t'} = \frac{k'}{k} = \frac{1}{2}$$

în intervalul de timp plasat după momentul stabilirii echilibrului, domeniu în care liniaritatea $\ln \frac{C_t}{C_0} = f(t)$ atestă o cinetică de ordinul I.

Sistemul Cu(II) — SA

În figura 3 s-a reprezentat grafic $\ln \frac{C_t}{C_0} = f(t)$ la $C_0 = 20$ μg/ml, Cu(II), raport molar $\frac{C_c}{C_s} = 1$, debit de gaz 13,6 cm³/min, pentru diferite valori de *p*H (5,2; 9,5).

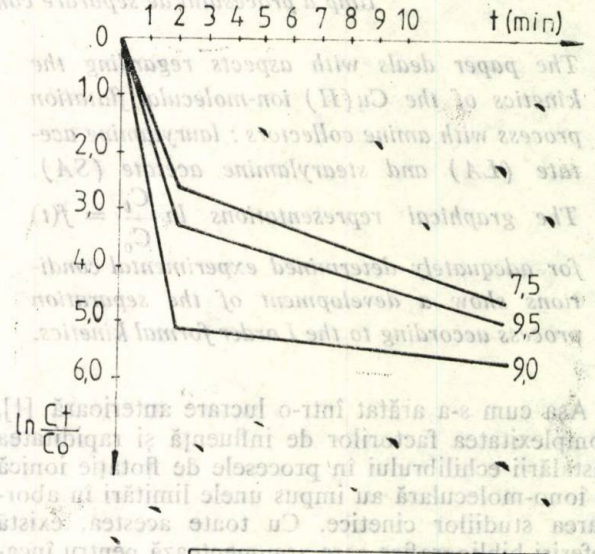


Fig. 1

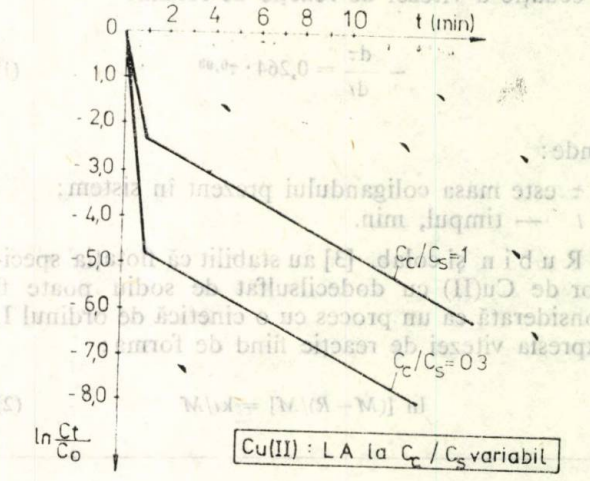


Fig. 2

Tabelul 1

FLOTAȚIA IONO-MOLECULARĂ A Cu(II) CU ACETAT DE LAURILAMINĂ LA DIFERITE VALORI *p*H

*p*H	*t*, min	C_0^*	C_t^*	$C_0 - C_t$	$\log C_0/(C_0-C_t)$	$k = \frac{2{,}303}{t} \cdot \log C_0/(C_0-C_t)$	$t/t' = k'/k$
6,5	5	20,0	2,6	17,4	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}76 \cdot 10^{-2}$	1/2
	10	20,0	2,5	17,5	$5{,}8 \cdot 10^{-2}$	$1{,}33 \cdot 10^{-2}$	
7,0	5	20,0	1,68	18,32	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$	$1{,}75 \cdot 10^{-2}$	1/2
	10	20,0	1,58	18,42	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$	
8,5	5	20,0	0,23	19,77	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	1/2
	10	20,0	0,20	19,80	$4{,}36 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	
10,0	5	20,0	0,16	19,84	$3{,}48 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	1/2
	10	20,0	0,15	19,85	$3{,}27 \cdot 10^{-3}$	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	

* C_0 și C_t μg/ml.

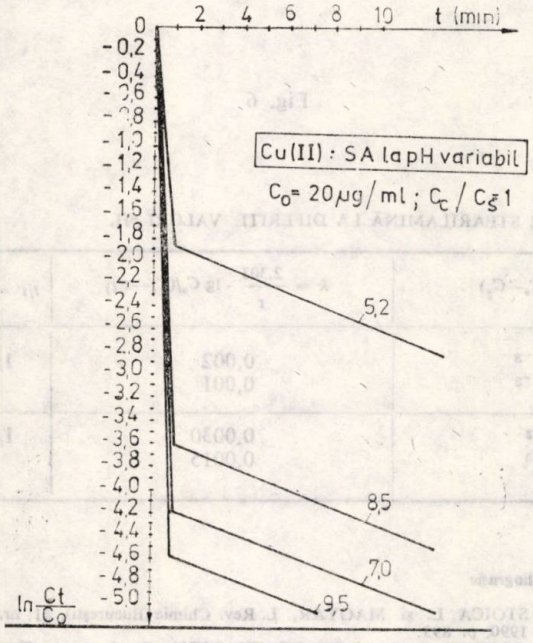


Fig. 3

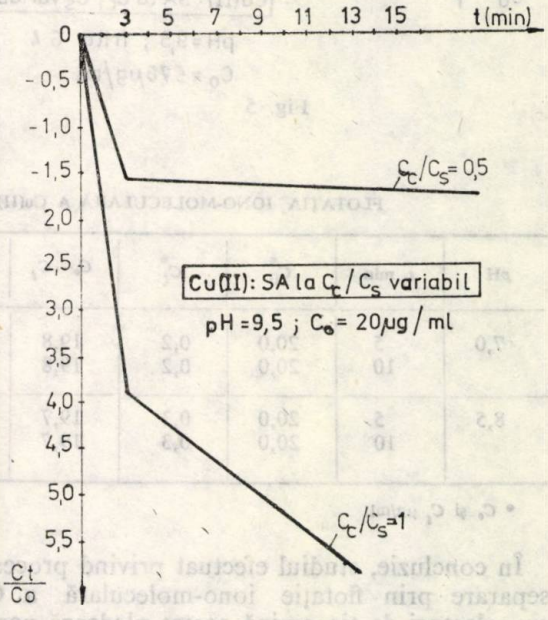


Fig. 4

În figura 4 s-a reprezentat grafic $\ln \frac{C_t}{C_0} = f(t)$ la $C_0 = 20$ μg/ml Cu(II), *p*H optim 9, 5, debit de gaz 13,6 cm³/min. și rapoarte molare $\frac{C_c}{C_s} = 1$, respectiv $\frac{C_c}{C_s} = 0{,}5$.

Se constată o alură asemănătoare a reprezentărilor, ceea ce atestă același tip de evoluție a procesului, același ordin de reacție.

În figura 5 s-a reprezentat grafic $\ln \frac{C_t}{C_0} = f(t)$ la $C_0 = 57{,}6$ μg ml Cu(II), *p*H optim = 9,5, debit de gaz 13,6 cm³/min, pentru diferite rapoarte molare $\frac{C_c}{C_s}$, respectiv: 0,1, 0,33, 0,5, 1.

În figura 6 s-a reprezentat grafic $\ln \frac{C_t}{C_0} = f(t)$ la $C_0 = 20$ μg/ml Cu(II), *p*H optim = 9,5, raport molar $\frac{C_c}{C_s} = 1$ și debit variabil al aerului dispersat.

Reproducerea aceluiași tip de evoluție a procesului de separare reprezintă argumente experimentale pentru cinetica formală de ordinul I, cu aceleași delimitări ca în figurile 1—4.

Calculul constantei de viteză *k*, conform relației (3), pentru sistemul Cu(II) : SA este redat în tabelul 2, pentru timpul $t = 5$, respectiv, $t' = 10$ min. Din examinarea valorilor *k* și *k'* pentru timpul *t*, respectiv *t'* rezultă menținerea constantă a raportului: $\frac{t}{t'} = \frac{k'}{k} = \frac{1}{2}$.

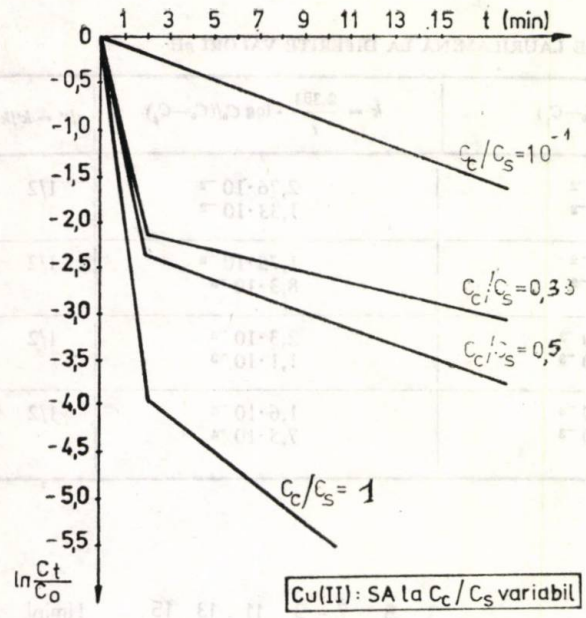


Fig. 5

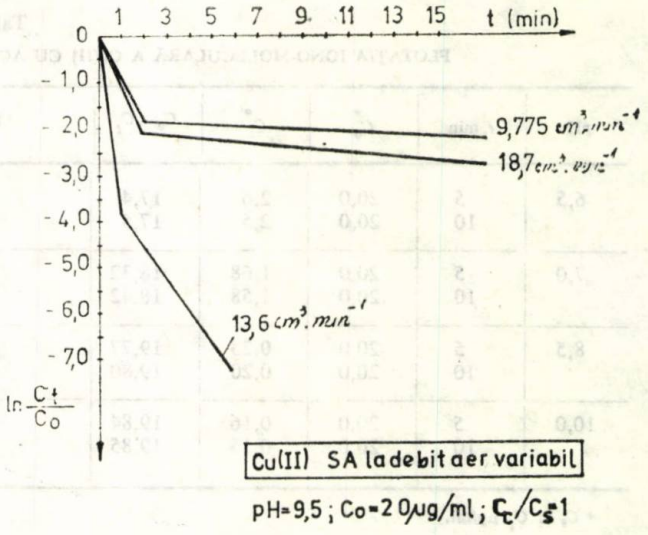


Fig. 6

Tabelul 2

FLOTAȚIA IONO-MOLECULARĂ A Cu(II) CU ACETAT DE STEARILAMINĂ LA DIFERITE VALORI *pH*.

pH	*t*, min	C_0^*	C_t^*	$C_o - C_t$	lg $C_o/(C_o - C_t)$	$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg C_o/(C_o - Ct)$	$t/t' = k'/k$
7,0	5	20,0	0,2	19,8	$4,36 \cdot 10^{-3}$	0,002	1/2
	10	20,0	0,2	19,8	$4,36 \cdot 10^{-3}$	0,001	
8,5	5	20,0	0,3	19,7	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,0030	1/2
	10	20,0	0,3	19,7	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,0015	

* C_o și C_t µg/ml.

În concluzie, studiul efectuat privind procesul de separare prin flotație iono-moleculară a Cu(II) cu colectori de tip amină acetat pledează pentru o cinetică formală de ordinul I, cu schimbare de pantă la timpul de 1—2 min.

Autorii studiului atribuie această schimbare de pantă modificărilor structurale din sublat. Din momentul stabilirii echilibrului se menține liniaritatea reprezentării, caracteristică proceselor cu cinetică de ordinul I.

Bibliografie

1. STOICA, L. și MAGYAR, L. Rev. Chimie (București), 41, nr. 11-12 1990, p. 893.
2. GRIEVES, R. B. și BHATTACHARYYA, D. J. Appl. Chem., 19, 1969, p. 115.
3. RUBIN, A. J., JOHNSON, J. D. și LAMB, J. C. Ind. Eng. Chem. Process. Design, Develop., 5, 1966, p. 368.
4. PINFOLD, T. D. ,,Adsorbtive bubble Separation techniques", edited by Lemlich, R, Academic Press New Yorck, London, 1972, p. 62.
5. RUBIN, A. I. I. Amer. Water Works Assoc., 60, 1968, 832.
6. STOICA, L. Teză de doctorat, Inst. Politehnic Iași, 1978.
7. CHARLOT, G. ,,Les methodes de la Chimie Analytique, Analyse quantitetive minerale", Masson et Dic., Paris, VI e, 1966, p. 273.

Intrat în redacție: 3.V.1990

EUGEN PINCOVSCHI,
EUGEN ION SĂLCIANU

Echilibrul chimic în procesele de reducere a dioxidului de sulf

IV. Sistemul de reacție dioxid de sulf — hidrogen sulfurat

C.Z: 66.094.1:546.224-31

În lucrare sînt prezentate rezultatele calculului privind compoziția la echilibru a sistemului SO_2—H_2S, în condițiile variației concentrației inițiale a dioxidului de sulf. Au fost analizate sistemele conținînd numai SO_2 și H_2S, precum și sistemele conținînd 2% SO_2 și 0,2% SO_2, agentul de diluție fiind azotul. De asemenea, a fost pusă în evidență influența vaporilor de apă și a dioxidului de carbon asupra compoziției de echilibru. Pentru calcule a fost utilizată metoda numerică RAND, modificată pentru sisteme multicomponente eterogene, cu faze condensate pure.

The paper presents the results of the calculation regarding the equilibrium composition of the SO_2—H_2S system, under the conditions of the variation of the initial concentration of the sulphur dioxide. The systems containing only SO_2 and H_2S as well as the systems containing 2% SO_2 and O. 2% SO_2 (the nitrogen being used as a diluting agent) were analysed. The influence of the water vapours and of the carbon dioxide on the equilibrium composition was emphasized. The numerical RAND method, modified for heterogeneous multicomponent systems with pure condensate phase was used.

В работе представлены результаты расчёта по равновесному составу системы SO_2—H_2S в условиях изменения начальной концентрации диоксида серы. Проанализированы системы, содержащие только SO_2 и H_2S, а также системы, содержащие 2% SO_2 и 0,2% SO_2, причём разбавляющим агентом является азот. Выявлено также влияние водяного пара и диоксида углерода на равновесный состав. Для расчётов был использован численный метод РАНД, видоизменённый для многокомпонентных гетерогенных систем с чистыми конденсированными фазами.

Această lucrare are drept obiectiv principal calculul compoziției la echilibru a sistemului de reacție SO_2 — H_2S, în vederea stabilirii condițiilor de valorificare a gazelor reziduale acide prin procedul Claus modificat [1—3]. Calculele de echilibru efectuate în lucrări anterioare [4—6] au utilizat metoda constantelor de echilibru bazată pe cunoașterea funcțiilor $K_p = f(T)$ caracteristice reacțiilor ce pot avea loc în cadrul sistemului considerat. Drept specii posibile participante în proces au fost considerate (în afară de H_2S și SO_2) $S_{2(g)}$, $S_{6(g)}$, $S_{8(g)}$ și $H_2O_{(vap)}$. Calculele au fost efectuate pentru amestecuri nediluate sau relativ concentrate de reactanți (8—12% SO_2).

În cele ce urmează vor fi prezentate rezultatee calculelor privind compoziția la echilibru a sistemului de reacție SO_2 — H_2S utilizînd metoda numerică RAND modificată pentru sisteme multicomponente cu faze condensate pure [7, 8]. S-au utilizat compoziții inițiale cu 0,2 și 2% SO_2 precum și amestecuri SO_2 — H_2S nediluate (pentru comparație), luîndu-se în considerare un număr ridicat de specii chimice ca posibile participante la reacție. Datele termochimice necesare calculului au fost preluate din lucrările [9, 10].

* Nota a III-a a apărut în Rev. Chim. (București), **41**, nr. 11-12, 1990, p. 889

Prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI și ing. EUGEN ION SĂLCIANU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Chimie Industrială.

Stoichiometria sistemului $SO_2 - H_2S$

Utilizînd metoda algebrei liniare [11] s-au determinat reacțiile chimice independente, care pot descrie sistemul de reacție H_2S—SO_2.

Speciile chimice considerate ca participante în procesul de oxido-reducere menționat sînt: $H_2S_{(g)}$, $SO_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $S_{(g)}$, $S_{2(g)}$, $S_{3(g)}$, $S_{4(g)}$, $S_{5(g)}$, $S_{6(g)}$, $S_{7(g)}$, $S_{8(g)}$, $SO_{3(g)}$, $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$.

Matricea atomică, pentru sistemul de reacție la echilibru, este:

	H_2S	H_2O	SO_2	S	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
S	1	0	1	1	2	3	4	5	6	7	8
O	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0
H	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Această matrice este de rangul trei. Se alege matricea pătrată formată din primele trei coloane:

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

Matricea stoichiometrică, W, se obține din ecuația matricială:

$$W.\beta^T = 0$$

în care β^T este matricea transpusă a matricei β.

Prelucrînd, după procedura descrisă în [12] sau similară cu [13, 14], rezultă matricea stoichiometrică:

$$W = \begin{array}{c} \begin{matrix} H_2S & H_2O & SO_2 & S & S_2 & S_3 & S_4 & S_5 & S_6 & S_7 & S_8 \end{matrix} \\ \left\{\begin{matrix} -2/3 & 2/3 & 1/3 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -4/3 & 4/3 & 2/3 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -8/3 & 8/3 & 4/3 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -10/3 & 10/3 & 5/3 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -4/3 & 4 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -14/3 & 14/3 & 7/3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -16/3 & 16/3 & 8/3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix}\right\} \end{array}$$

Această matrice poate fi simplificată prin combinarea liniilor între ele, rezultînd matricea stoichiometrică de forma:

$$W = \begin{array}{c} \begin{matrix} H_2S & H_2O & SO_2 & S & S_2 & S_3 & S_4 & S_5 & S_6 & S_7 & S_8 \end{matrix} \\ \left\{\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -4/3 & 4/3 & -2/3 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2/3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -2/5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2/7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1/4 \end{matrix}\right\} \end{array}$$

Aşadar, la echilibru, sistemul de oxido-reducere SO_2 — H_2S poate fi descris prin următoarele reacţii independente:

$$4H_2S + 2SO_2 \rightleftharpoons 3S_2 + 4H_2O \qquad (1$$

$$2/i\, S_i \rightleftharpoons S_2 \qquad i = (1, 3, 4, \ldots 8) \qquad (2-8$$

Sistemul de reacţii (2—8) reprezintă echilibru chimic între speciile de sulf în stare de vapori.

Pentru caracterizarea sistemului SO_2 — H_2S, la echilibru, s-au luat în considerare următorii parametri: concentraţia gazelor reactante, raportul molar H_2S/SO_2, temperatura, prezenţa apei şi prezenţa dioxidului de carbon în gazele reactante. În toate cazurile, s-a urmărit, în primul rînd, gradul de transformare al H_2S şi SO_2 în sulf elementar şi conţinutul în compuşi cu sulf remanenţi în produsele de reacţie.

Influenţa raportului molar H_2S/SO_2

Calculele privind compoziţia la echilibru au fost efectuate în toate cele trei cazuri (0,2%SO_2, 2%SO_2 şi amestecuri H_2S — SO_2 nediluate) la rapoarte molare r ($r = H_2S/SO_2$) de 1,8, 2 şi 2,5 şi temperaturi cuprinse între 150 şi 600°C. Agentul de diluare a fost azotul. Influenţa raportului molar H_2S/SO_2 asupra gradului de transformare al reactanţilor în sulf elementar, în intervalul de temperaturi menţionat este prezentată în figurile 1, 2 şi 3.

Pentru sistemul cu 0,2% SO_2, care prezintă interes deosebit sub aspectul purificării gazelor poluate, rezultatele calculului sînt prezentate şi în tabelul 1. Se constată că, în toate cazurile, gradul de transformare maxim se obţine pentru $r = 2$. Gradul de transformare scade cu temperatura, indiferent de valorile lui r. Influenţa raportului molar, r, este mai pregnantă la temperaturi relativ mici (150—250°C), scăzînd apreciabil la temperaturi peste 350°C. Din datele de compoziţie la echilibru rezultă că gradele de conversie ale SO_2 şi H_2S scad cu creşterea temperaturii şi cu scăderea concentraţiei SO_2 în gazele reactante. Dacă pentru gaze reactante ce conţin 0,2% SO_2 şi 2% SO_2 se atinge un minim al conversiilor SO_2 şi H_2S la 450°C şi respectiv 500°C,

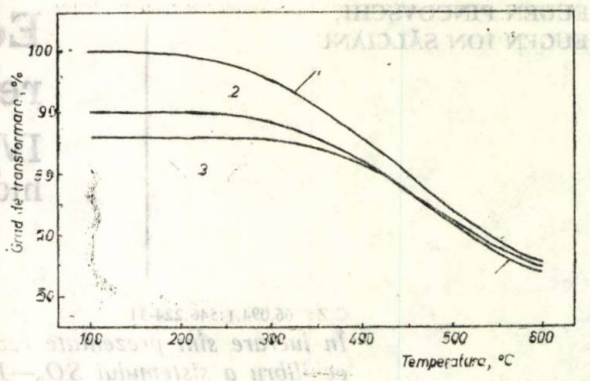


Fig. 1. Variaţia gradului de transformare în sulf elementar cu temperatura pentru gaze nediluate, la diferite rapoarte molare r, $r = H_2S/SO_2$:
1 — $r = 2:1$; *2* — $r = 1{,}8:1$; *3* — $r = 2{,}5:1$.

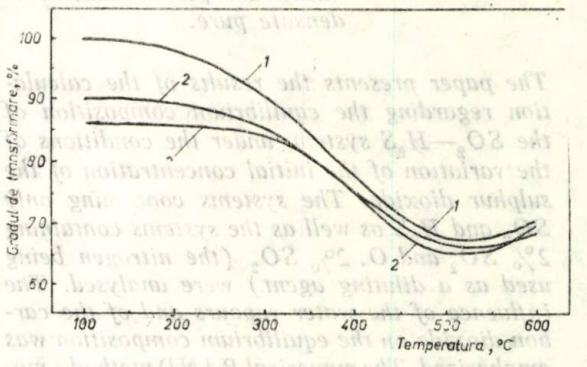


Fig. 2. Variaţia gradului de transformare în sulf elementar cu temperatura pentru gaze reactante cu 2% SO_2, la diferite rapoarte molare r, $r = H_2S/SO_2$:
1 — $r = 2:1$; *2* — $r = 1{,}8:1$; *3* — $r = 2{,}5:1$.

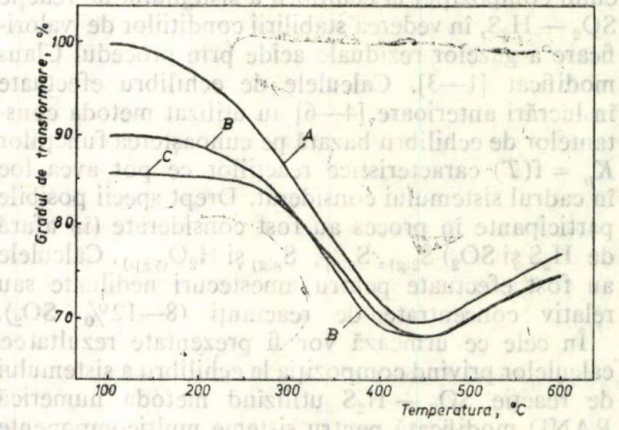


Fig. 3. Variaţia gradului de transformare în sulf elementar cu temperatura pentru gaze reactante, cu 0,2% SO_2, la diferite rapoarte molare r, $r = H_2S/SO_2$.
1 — $r = 2:1$; *2* — $r = 1{,}8:1$; *3* — $r = 2{,}5:1$.

pentru gaze nediluate, conversiile SO_2 şi H_2S scad continuu în domeniul de temperaturi considerat. Această comportare se poate explica prin efectul gazului diluant (azotul) asupra concentraţiilor la echilibru şi prin echilibrul între speciile de sulf în stare de vapori, influenţat de temperatură şi de presiunea parţială a sulfului.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA LA ECHILIBRU (FRACȚII MOLARE) ÎN SISTEMUL DE REACȚIE SO_2-H_2S, PENTRU DIFERITE TEMPERATURI, GAZE REACTANTE CU 0,2% vol SO_2, RAPORT MOLAR $H_2S:SO_2 = 2:1$ și $p = 1$ atm

Specia chimică	Temperatura, °C					
	100	200	300	400	500	600
	Fracții molare					
$S_{(liq)}$*	$5{,}8215 \cdot 10^{0}$	–	–	–	–	–
$S_{(g)}$ *	–	–	–	–	$0{,}1062 \cdot 10^{-12}$	$0{,}5385 \cdot 10^{-11}$
$S_{2(g)}$	$0{,}3492 \cdot 10^{-9}$	$0{,}9093 \cdot 10^{-6}$	$0{,}6882 \cdot 10^{-4}$	$0{,}1007 \cdot 10^{-2}$	$0{,}2059 \cdot 10^{-2}$	$0{,}2266 \cdot 10^{-2}$
$S_{3(g)}$	$0{,}7649 \cdot 10^{-11}$	$0{,}4327 \cdot 10^{7}$	$0{,}3688 \cdot 10^{-5}$	$0{,}4942 \cdot 10^{-4}$	$0{,}5028 \cdot 10^{-4}$	$0{,}2586 \cdot 10^{-4}$
$S_{4(g)}$	–	$0{,}6239 \cdot 10^{-11}$	$0{,}1852 \cdot 10^{-8}$	$0{,}5125 \cdot 10^{-7}$	$0{,}4816 \cdot 10^{-7}$	$0{,}1885 \cdot 10^{-7}$
$S_{5(g)}$	$0{,}7135 \cdot 10^{-7}$	$0{,}1545 \cdot 10^{-4}$	$0{,}7428 \cdot 10^{-4}$	$0{,}9532 \cdot 10^{-4}$	$0{,}4887 \cdot 10^{-5}$	$0{,}1626 \cdot 10^{-6}$
$S_{6(g)}$	$0{,}4242 \cdot 10^{-5}$	$0{,}2697 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4057 \cdot 10^{-3}$	$0{,}1968 \cdot 10^{-3}$	$0{,}2636 \cdot 10^{-5}$	$0{,}2513 \cdot 10^{-7}$
$S_{7(g)}$	$0{,}2949 \cdot 10^{-5}$	$0{,}1619 \cdot 10^{-3}$	$0{,}1515 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4467 \cdot 10^{-4}$	$0{,}2214 \cdot 10^{-6}$	$0{,}7883 \cdot 10^{-9}$
$S_{8(g)}$	$0{,}1497 \cdot 10^{-4}$	$0{,}3704 \cdot 10^{-3}$	$0{,}1439 \cdot 10^{-3}$	$0{,}1958 \cdot 10^{-4}$	$0{,}2942 \cdot 10^{-7}$	$0{,}3366 \cdot 10^{-10}$
$SO_{2(g)}$	$0{,}4233 \cdot 10^{-5}$	$0{,}7097 \cdot 10^{-4}$	$0{,}2797 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5707 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5644 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4709 \cdot 10^{-3}$
$SO_{3(g)}$	–	$0{,}1644 \cdot 10^{-16}$	$0{,}1654 \cdot 10^{14-}$	$0{,}3211 \cdot 10^{-13}$	$0{,}1788 \cdot 10^{-12}$	$0{,}5860 \cdot 10^{-12}$
$H_2S_{(g)}$	$0{,}8465 \cdot 10^{-5}$	$0{,}1419 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5593 \cdot 10^{-3}$	$0{,}1140 \cdot 10^{-2}$	$0{,}1121 \cdot 10^{-2}$	$0{,}9132 \cdot 10^{-3}$
$H_2O_{(g)}$	$0{,}3999 \cdot 10^{-2}$	$0{,}3863 \cdot 10^{-2}$	$0{,}3444 \cdot 10^{-2}$	$0{,}2859 \cdot 10^{-2}$	$0{,}2868 \cdot 10^{-2}$	$0{,}3055 \cdot 10^{-2}$
$H_{2(g)}$	$0{,}6624 \cdot 10^{-10}$	$0{,}7731 \cdot 10^{-8}$	$0{,}1674 \cdot 10^{-6}$	$0{,}1390 \cdot 10^{-5}$	$0{,}7464 \cdot 10^{-5}$	$0{,}2857 \cdot 10^{-4}$
$N_{2(g)}$	$0{,}9960 \cdot 10^{0}$	$0{,}9951 \cdot 10^{0}$	$0{,}9949 \cdot 10^{0}$	$0{,}9940 \cdot 10^{0}$	$0{,}9933 \cdot 10^{0}$	$0{,}9932 \cdot 10^{0}$

* $S_{(liq)}$ pentru domeniu de temperaturi 150–445°C; $S_{(g)}$ – pentru temperaturi $\geq$ 450°C

Influența conținutului vaporilor de apă

Apa reprezintă unul dintre produsele de reacție ale sistemului $H_2S - SO_2$, putîndu-se găsi, în anumite cazuri, în amestecul inițial de reacție. Fiind un produs al reacției dintre H_2S și SO_2, prezența apei are o influență nefavorabilă asupra gradului de transformare al reactanților în sulf elementar, fapt ilustrat în figura 4. O influență similară a apei apare și în cazul sistemului de oxido-reducere $SO_2 - H_2$ [14] cu mențiunea că, în cazul sistemului $SO_2 - H_2S$, această influență este mai pregnantă.

Influența dioxidului de carbon

Prezența dioxidului de carbon în sistemul $H_2S - SO_2$ ar putea influența compoziția la echilibru a amestecului de reacție, fie în condițiile formării oxidului de carbon (ca urmare a descompunerii parțiale a dioxidului de carbon), fie în condițiile în care devine posibilă reacția directă dintre hidrogenul sulfurat și dioxidul de carbon. În primul caz, scăderea gradului de transformare al reactanților în sulf elementar s-ar datora reacției $CO + S \rightleftharpoons COS$, în cel de-al doilea caz, reacției $H_2S + CO_2 \rightleftharpoons COS + H_2O$. Prima ipoteză concordă cu datele din figura 5, din care rezultă că, la temperaturi relativ mici (150–350°C), la care descompunerea CO_2 în CO este neglijabilă, prezența CO_2 chiar în concentrații de 5% nu influențează gradul de transformare al reactanților în sulf elementar. Pe măsura creșterii temperaturii se înregistrează o scădere a gradului de transformare în sulf elementar, cu atît mai puternică, cu cît conținutul inițial de CO_2 este mai ridicat. Cea de-a doua ipoteză este susținută de faptul că, la temperaturi peste 350°C, creșterea conținutului de oxisulfură de carbon în amestecul de reacție coincide cu depășirea gradului de transformare al dioxidului de sulf de cel al hidrogenului sulfurat. Totodată, reacția dintre hidrogenul sulfurat și dioxidul de carbon fiind endotermă, creșterea temperaturii favorizează deplasarea echilibrului acesteia spre dreapta.

De reținut faptul că influența nefavorabilă a dioxidului de carbon asupra gradului de transformare al reactanților în sulf elementar crește cu creșterea temperaturii și cu creșterea concentrației, atît a dioxidului de carbon, cît și a reactanților inițiali.

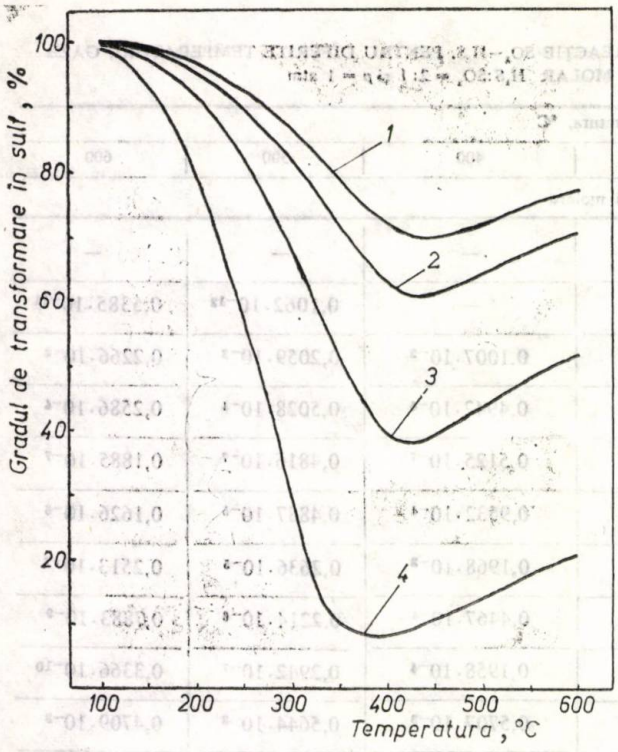


Fig. 4. Variaţia gradului de transformare în sulf elementar cu temperatura în prezenţa vaporilor de apă ($r = 2:1$): *1* — 0,2% SO_2 + 0,4% H_2S + 99,4% N_2 (gaze uscate); *2* — 0,2% SO_2 + + 0,4% H_2S + 0,2% H_2O + 99,2% N_2; *3* — 0,2% SO_2 + 0,4% H_2S + + 1% H_2O + 98,4% N_2; *4* — 0,2% SO_2 + 0,4% H_2S + 5% H_2O + 94,4% N_2

Concluzii

1. Au fost efectuate calcule privind compoziţia la echilibru în sistemul de reacţie H_2S—SO_2 pentru gaze nediluate şi pentru concentraţii de 2, respectiv, 0,2% SO_2 în prezenţa apei şi a dioxidului de carbon.

2. Gradul de transformare al reactanţilor ($H_2S + SO_2$) în sulf elementar este maxim pentru raportul molar $r = H_2S/SO_2 = 2:1$. Prezenţa apei în sistemul de reacţie iniţial determină micşorarea gradului de transformare al reactanţilor în sulf elementar. Existenţa dioxidului de carbon în sistemul de reacţie influenţează nefavorabil procesul de oxido-reducere la temperaturi mai mari de 350°C, cînd, pe lîngă micşorarea gradului de transformare în sulf elementar, favorizează apariţia în sistem a oxisulfurii de carbon, produs toxic.

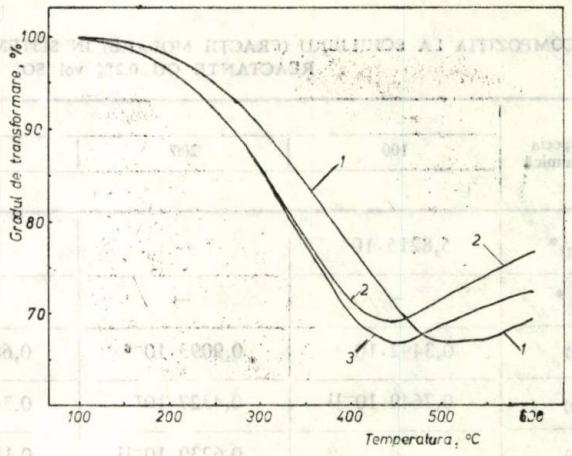


Fig. 5. Variaţia gradului de transformare în sulf elementar cu temperatura în prezenţa dioxidului de carbon ($r = 2:1$): *1* — 2% SO_2 + 4% H_2S + 5% CO_2 + 89% N_2; *2* — 0,2% SO_2 + + 0,4% H_2S + 0,2% CO_2 + 99,2% N_2; *3* — 0,2% SO_2 + 0,4% H_2S + + 5% CO_2 + 94,4% N_2

Bibliografie

1. FISCHER, H., Chem. Ing. Tehnik, **39**, nr. 9, 1967, p. 515.
2. DUPUY — GRAULIER, M. M., Inform. Chem. Special-Catalyse, **74**, 1969, p. 33.
3. * * * Sulphur, nr. 115, 1974, p. 38.
4. * * * Sulphur, nr. 133, 1977, p. 35.
5. GAMSON, B. W., şi ELKINS, R. M., Chem. Eng. Progress., **40**, nr. 4, 1953, p. 203.
6. MIZUTANI, Y. şi SUGIURA, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, nr. 11, 1966, p. 2411.
7. GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 12, 1978, p. 1171.
8. GEANĂ, D., POPESCU, D., MIHAI, M. şi ADOMNICĂ, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 7, 1985, p. 708.
9. BARIN, I. şi KNACKE, O., „Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, 1973.
10. BARIN, I., KNACKE, O. şi KUBASCHEWSKI, O., „Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, 1977.
11. STEPANOV, N. F., ERLÎKINA, M. E. şi FILIPPOV, G. G., „Metode ale algebrei liniare în chimia fizică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.
12. GEANĂ, D., Rev. Roum. Chim., **32**, 1981, p. 363.
13. PINCOVSCHI, E., SĂLCIANU, E. şi GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 2, 1987, p. 113.
14. SĂLCIANU, E., GEANĂ, D. şi PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 3, 1984, p. 226.

Intrat în redacţie: 12.II.1990.

IOAN VODNAR

Metodă de recuperare a bioxidului de sulf din gazele industriale utilizînd un aparat cu tuburi de peliculizare

C.Z. 546.224—31.004.86

Se prezintă şi se interpretează rezultatele obţinute la studierea absorbţiei dioxidului de sulf din gaze industriale diluate (de exemplu, gazele emanate de unităţi metalurgice, fabrici de acid sulfuric şi de viscoză, rafinării de ţiţei etc.), utilizînd drept absorbant N-metil-pirolidonă. Aparatul utilizat face posibilă efectuarea absorbţiei în peliculă ascendentă repartizarea uniformă şi de la sine a absorbantului şi a gazului în tuburile de contactare. Curgerea fazelor lichidă şi gazoasă a avut loc în contracurent, în schimb peliculizarea — barbotarea s-a realizat în echicurent ascendent. Aparatul a fost dotat cu tuburi de peliculizare-barbotare, avînd lungimea totală de 1,73 m şi diametrul interior de 27,5 mm. În timpul absorbţiei, absorbantul nu a fost recirculat.

The results obtained by the study of the absorption of the sulphur dioxide from diluted industrial gas (for instance, gas emissions from metallurgical units, sulphuric acid and viscose plants, crude refineries, a.s.o.) are presented. The N-methyl-pyrrolidone is used as and adsorbent. The apparatus used for this study performs the absorption either in liquid up -ward turbulent film or by stripping-bubbling and makes possible the uniform self distribution of the absorbent and of the gas in the contacting tubes. The flow in the liquid and gas phase took place in counter flow, but the stripping-bubbling was accomplished in upward forward flow. The apparatus consists of stripping-bubbling tubes 1.73 m long and having a diameter of 27.5 mm. During the absorption, the absorbent was not recycled.

Описываются и интерпретируются результаты, полученные при изучении абсорбции диоксида серы из разбавленных промышленных газов (например газов, выделяющихся на металлургических предприятиях, на установках серной кислоты и вискозы, нефтеперегонных заводах и т.п.) с использованием Н-метилпирролидона в качестве абсорбента. Применяемый аппарат дает возможность осуществления абсорбции в восходящей турбулентной жидкой пленке или путем пленкообразования-барботирования, причем само по себе устанавливается равномерное распределение абсорбента и газа в контактных трубках. Течение жидкой и газовой фаз имело место противотоком, в то время как пленкообразование-барботирование было осуществлено в нисходящем потоке обеих фаз. Аппарат был оснащен трубками пленкообразования-барботирования общей длиной 1,73 м, с внутренним диаметром 27,5 мм. Во время абсорбции не проводилась рециркуляция абсорбента.

În lucrare se prezintă rezultatele experimentale obţinute la studierea operaţiei unitare de absorbţie a bioxidului de sulf, în scopul recuperării lui din gazele emanate de instalaţiile de fabricare a acidului sulfuric, de prelucrare a minereurilor sulfuroase prin intermediul prăjirii, de fabricare a firelor şi fibrelor viscoză de desulfurare a gazelor de rafinărie etc. [1, 2]. Aparatul utilizat [3] face parte din categoria aparatelor cu tuburi de peliculizare — barbotare (care la iniţiativa unor beneficiari au fost denumite aparate Vodnár). Acestea fac posibilă executarea absorbţiei în peliculă de lichid ascendentă, putîndu-se asigura, în acelaşi timp şi repartizarea uniformă şi de la sine (fără utilizarea în acest scop a unor dispozitive mecanice care se uzează relativ repede, cauzează repetate opriri ale sistemului şi complică structura internă a utilajului) a fazelor lichidă şi gazoasă în tuburile de peliculizare, care constituie locaşurile de contactare. Diametrul interior al tuburilor de peliculizare utilizate este de 27,5 mm, şi lungimea totală a lor de 173 cm. Absorbantul s-a utilizat fără recirculare.

Prof. dr. ing. IOAN VODNAR, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Ştiinţe Economice.

Partea experimentală

Experienţele de absorbţie au fost efectuate într-un aparat micropilot, al cărui principiu de funcţionare este descris într-o lucrare publicată anterior [3].

Pelicula ascendentă de absorbant s-a format pe suprafaţa interioară a tuburilor de peliculizare. Drept absorbant s-a utilizat N-metilpirolidonă-2, care s-a introdus în aparat în flux continuu, cu ajutorul unei pompe de dozare. Gazul cu conţinut de bioxid de sulf s-a preparat artificial din aer comprimat şi bioxid de sulf, luat dintr-o butelie de oţel, debitul de gaz fiind măsurat cu rotametre.

Conţinutul de bioxid de sulf al amestecului gazos s-a determinat prin metoda iodometrică. Temperatura de regim s-a menţinut la 21°C. Absorbitul cu conţinut de bioxid de sulf, legat fizico-chimic, s-a evacuat din aparat continuu. S-a lucrat fără recircularea lichidului.

Debitul de gaz s-a variat între 3 şi 12,3 m³/h, iar cel al absorbantului, între 2 şi 9,8 l/h. Concentraţia bioxidului de sulf în amestecul gazos a fost menţinută constant la 0,5% vol.

Prezentarea şi interpretarea rezultatelor

În prima serie de experienţe s-a studiat variaţia gradului de absorbţie al bioxidului de sulf în % vol., în funcţie de debitul de absorbant (NMP = N-metilpirolidonă-2), exprimat în litri pe oră (l/h). Rezultatele experimentale obţinute sînt ilustrate de graficul din figura 1. Se poate vedea că, în condiţiile de lucru aplicate, gradul de absorbţie (g_a) ajunge la 94%, dacă în acelaşi timp debitul de NMP se menţine la 9,8 l/h.tub. În lumina experienţelor executate în condiţii statice, se poate deduce că, la 5°C, debitul de NMP necesar pentru obţinerea aceluiaşi grad de absorbţie, ar fi de numai circa 5 l/h.

Merită să fie menţionat faptul că, în condiţii statice, 1 kg NMP la 0°C absoarbe circa 1 800 g SO_2. Asemenea valori se pot obţine şi în condiţii de lucru dinamice (continue), dacă viteza lineară a gazului nu depăşeşte valoarea de circa 2 m/s. Dacă absorbitul obţinut se încălzeşte la 60—70°C, bioxidul de sulf absorbit se eliberează [4, 5] şi poate fi redat în circuitul tehnologic, neproducîndu-se diverse săruri, care ridică probleme dificile de valorificare.

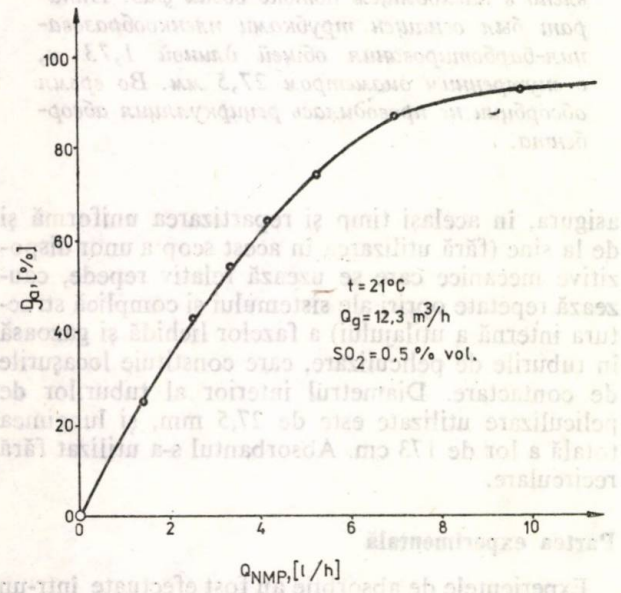


Fig. 1. Variaţia gradului de absorbţie, în funcţie de debitul de NMP.

În graficul din figura 2 este înfăţişată dependenţa existentă între conţinutul de bioxid de sulf în gazul purificat, % vol., şi debitul de NMP [l/h. tub]. Din grafic reiese, că, la un debit de NMP de 9,8 l/h. tub, în gazul purificat nu mai rămîn decît circa 0,03% vol. bioxid de sulf. Acest conţinut mai poate fi redus pînă la sub 0,005% vol., prin reducerea adecvată a vitezei liniare a gazului (pînă sub 2 m/s) şi a temperaturii de absorbţie, precum şi prin ridicarea presiunii. O astfel de concentraţie de SO_2 este deja admisă de normele interne şi internaţionale, cu privire la depoluarea biosferei.

În figura 3 este redată variaţia coeficientului de absorbţie (kg $SO_2/m^2.h$), în funcţie de debitul de NMP [l/h].

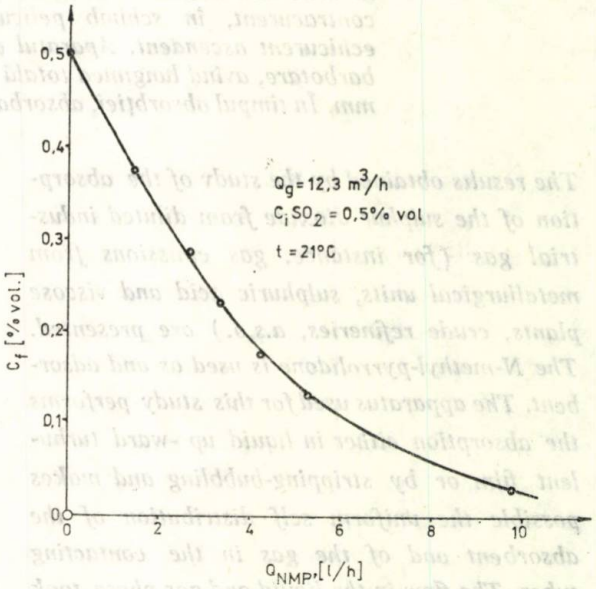


Fig. 2. Variaţia concentraţiei SO_2 în gazul purificat, în funcţie de debitul de NMP.

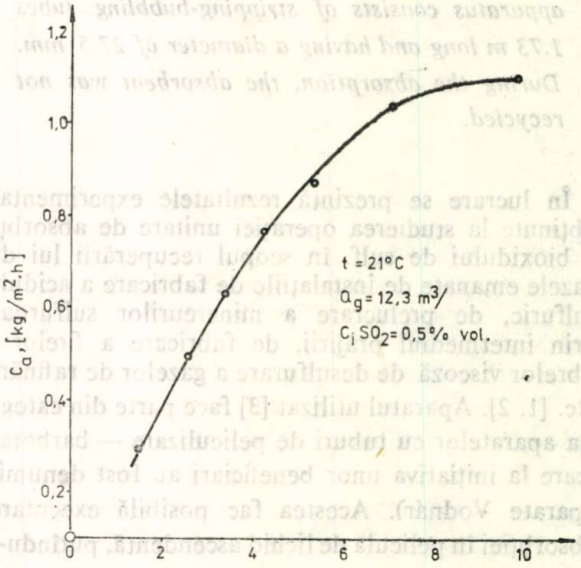


Fig. 3. Variaţia coeficientului de absorbţie, în funcţie de debitul de NMP.

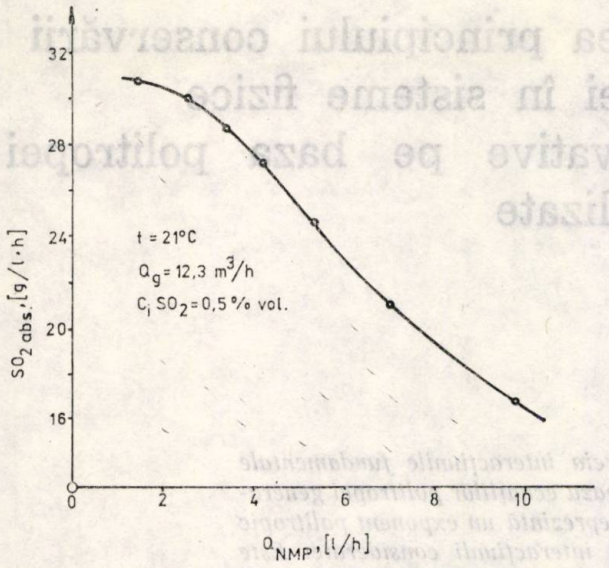


Fig. 4. Dependența dintre cantitatea de SO_2 absorbită și debitul de NMP.

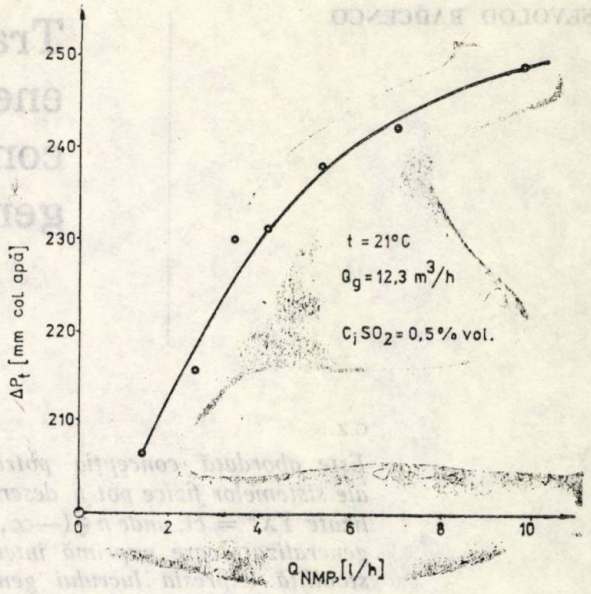


Fig. 5. Variația căderii de presiune (mm apă), în funcție de debitul de NMP (l/h).

Din acest grafic reiese că, la un debit de NMP de 9,8 l/h, la o temperatură de 21°C, la un debit total de gaz de 12,3 m³/h. tub și la o concentrație de SO_2 în gaze de 0,5% vol., coeficientul de absorbție ajunge la valoarea de 1,1 kg $SO_2/m^2.h$.

Ultima mărime cinetică a cărei dependență s-a urmărit în funcție de bitul de absorbant utilizat a fost cantitatea de SO_2 absorbită (g) de un litru de absorbant într-o oră, într-un singur tub de peliculizare, la 21°C, debitul total de gaz fiind de 12,3 m³/h. tub, iar concentrația SO_2 în gaz fiind de 0,5% vol. (fig. 4).

Din acest grafic reiese că această cantitate de SO_2 scade odată cu creșterea debitului de NMP. În schimb, dacă debitul de NMP se reduce, de exemplu la 2 l/h. tub, atunci gradul de absorbție scade la circa 35%. Prin aceste constatări se adevereşte încă o dată că, pentru a se păstra un grad de absorbție al SO_2 suficient de ridicat, trebuie să se lucreze la temperaturi cît mai apropiate, sau chiar mai mici de 0°C, cu viteze liniare ale gazului în tuburile de peliculizare de sub 2 m/s și la presiuni de absorbție cît mai ridicate (aproximativ între 4 și 20 bari).

Deoarece consumul specific de energie necesar funcționării aparatului utilizat depinde relativ sensibil și de căderea de presiune din aparat, s-a urmărit și variația acestei mărimi, în funcție de debitul de NMP, la 21°C, debitul de gaz fiind de 12,3 m³/h. tub, iar concentrația SO_2 în gaz, de 0,5% vol. Valorile care se pot citi din grafic arată că, la lungimea totală a tubului de peliculizare de 1,73 m, căderile de presiune sînt relativ mici, situîndu-se sub valorile care se obțin în alte tipuri de aparate.

Bibliografie

1. VODNÁR I. Studia Univ. Babeş-Bolyai Chemia **30**, 1985 p. 59
2. VODNÁR I. Studia Univ. Babeş-Bolyai Chemia **31**, 1986 p. 44.
3. VODNÁR I. Brevet RO nr. 89508 1985.
4. VODNÁR I. Studia Univ. Babeş-Bolyai Chemia **31**, 1986 p. 37.
5. VODNÁR I. Rev. Chim. (Bucureşti) **37**, nr. 2, 1986, p. 499.

Intrat în redacție: 23.III.1989.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A ALCOOLULUI POLIVINILIC FILABIL

Brevet RO nr. 98 216

Invenția de față se referă la un procedeu de obținere a alcoolului polivinilic filabil, destinat obținerii de fibre sintetice.

Procedeul se poate aplica în industria de obținere a polimerilor pentru fibre sintetice.

Prin procedeul conform invenției, gradul de polimerizare a produsului se poate regla prin schimbarea raportului acetat de vinil/metanol, demonomerizarea se execută direct în autoclava de polimerizare, metanoliza se face la soluții mai diluate sau mai concentrate de poliacetat de vinil, sinteza aicoolului polivinilic executîndu-se după un program prestabilit, ceea ce ușurează urmărirea procesului.

Alcoolul polivinilic obținut are caracteristicile necesare în vederea filării.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— gradul de polimerizare al alcoolului polivinilic se poate regla prin schimbarea raportului AV/MeOH;

— sinteza alcoolului polivinilic se execută după un program prestabilit, ceea ce ușurează urmărirea procesului;

— se obține un alcool polivinilic filabil, cu grad de hidroliză de peste 99%. grad de polimerizare de 1700 . . .2000, conținut redus de acetat de sodiu sub 2% și aspect convenabil filării

Cerere de brevet nr.: 129 117
Data înregistrării: 20.07.87
Data publicării: 22.11.89
Int. Cl.[4]: C 08 F 116/02
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Întreprinderea Chimică, Rișnov, Județul Brașov

VSEVOLOD RADCENCO

Tratarea principiului conservării energiei în sisteme fizice conservative pe baza politropei generalizate

C.Z.:

Este abordată concepția potrivit căreia interacțiunile fundamentale ale sistemelor fizice pot fi descrise pe baza ecuațiilor politropei generalizate $YX^n = ct$, unde $n \in (-\infty, +\infty)$ reprezintă un exponent politropic generalizat, care exprimă intensitatea interacțiunii considerate. Este stabilită expresia lucrului generalizat $\delta L = Y.\ dX = -d\Omega/(n-1)$, unde $\Omega = YX$ deține rolul unui potențial generalizat care intervine în ecuația conservării energiei $dE = \delta Q + \Sigma\delta L$. Pe această bază sînt stabilite expresiile energiilor schimbate de diferitele sisteme fizice prin interacțiune cu exteriorul. Se emite ipoteza conform căreia comportarea complexă a sistemelor fizice poate fi fundamentată mai riguros prin superpoziția politropelor de exponenți diferiți.

The paper deals with the concept according to which the fundamental interactions of the physical systems may be described by the $YX^n = ct$ generalized polytropic equation, where $n \in (-\infty, +\infty)$ represents a generalized polytropic exponent. The equation expresses the intensity of the considered interaction. The expression of the generalized work $\delta L = Y \cdot dX = -d\Omega/(n-1)$ is established, where $\Omega = YX$ is the generalized potential which interferes in the energy conservation equation $dE = \delta Q + \Sigma\delta L$. The expressions of the energies exchanged by different physical systems by outer interactions are established. We assume that the complex behaviour of the physical systems may be thoroughly substantiated by the superposition of the polytropic curves of different exponents.

Разработана концепция, при помощью которой основные взаимодействия физических систем могут быть описаны на основе уравненя обобщённой политропы $YX^n = ct$ где $n \in (-\infty, +\infty)$ представляет обобщённый политропический показатель, который выражает интенсивность соответствующего взаимодействия. Определено выражение $\delta L = Y \cdot dX = -d\Omega/(n-1)$ где $\Omega = YX$ играет роль обобщённого потенциала, который существует в уравнении сохранения энергии $dE = \delta Q + \Sigma\delta L$. На этой основе определены выражения энергий, обменяемых различными физическими системами за счёт взаимодействия с окружающей средой. Разработан гипотез в соответствии с которым комплексное поведение физических систем может быть более строго обосновано путём суперпозиции политроп разных показателей.

I. Coordonate generalizate și lucru generalizat

Observațiile experimentale și cercetările teoretice au evidențiat faptul că un sistem fizic, ca ansamblu de corpuri materiale, poate fi caracterizat prin cele mai diferite forme de mișcare, ca mod de existență a materiei conținute de sistem, precum cea macroscopică de tip mecanic și microscopică de natură termică, electrică, chimică etc. Măsura cantitativă a acestor forme de mișcare, ordonată și neordonată, simplă sau complexă, corpusculară sau sub formă de cîmp electric, magnetic, electromagnetic și gravitațional reprezintă energia sistemului fizic considerat.

Conceptul de energie s-a desprins de contextul mecanic în care a fost inițial definit ca măsură cantitativă a mișcării mecanice o dată cu formularea primului principiu al termodinamicii. Recunoașterea valabilității și extinderea acestui principiu asupra tuturor categoriilor de forme de mișcare și transformări ale acestora au condus la formularea principiului conservării energiei ca axiomă fundamentală a fizicii moderne.

În analiza comportării unui sistem fizic, un rol important îl joacă suprafața de control sau de frontieră a acestuia în raport cu mediul exterior. Dacă această suprafață este impermeabilă în raport cu oricare interacțiune posibilă între sistem și exterior, sistemul este izolat, iar energia sa este constantă în timp. În cazul cînd suprafața de control devine permeabilă în raport cu o anumită interacțiune, energia sistemului se modifică, măsura cantitativă a interacțiunii regăsindu-se în variația energiei sistemului. Inițial, această măsură a fost stabilită pentru deplasarea mecanică a unui corp în spațiu sub acțiunea unei forțe, fiind denumită lucru mecanic. Ulterior, măsurile cantitative ale altor interacțiuni au fost stabilite pentru toate fenomenele cunoscute, ajungîndu-se la definirea lucrului electric, chimic, termic etc. Fiecare dintre denumirile enumerate poartă amprenta disciplinei în cadrul căreia au fost descoperite și analizate forma de mișcare a materiei și interacțiunea asociată cu aceasta.

Prof. dr. ing. VSEVOLOD RADCENCO, Institutul Politehnic — București Facultatea de Mecanică.

Observînd posibilitatea de exprimare cantitativă a interacţiunilor dintre un sistem şi exterior, prin generalizarea noţiunii de lucru ca modalitate de modificare a energiei unui sistem fizic, se impune definirea acestuia pe baza unor mărimi denumite, în continuare, forţă sau intensitate generalizată Y în calitate, de mărime intensivă şi cauză corelată cu o deplasare a unei sarcini generalizate, X, ca mărime extensivă care reprezintă efectul acţiunii forţei considerate.

Prin analogie cu expresia lucrului mecanic elementar de deplasare infinit mică dx a unui corp de masă m sub acţiunea unei forţe mecanice F:

$$\delta L = F \cdot dx \quad [N.m = J]$$

se defineşte lucrul elementar generalizat pe baza relaţiei:

$$\delta L = Y \cdot dX$$

În teoria fenomenologică generală a interacţiunilor, dimensiunile lui Y şi X depind de natura interacţiunii considerate, cu condiţia ca produsul lor să conducă la unitatea de măsură a energiei [J], respectiv a energiei specifice masice [J/kg] sau volumice [J/m^3].

II. Ecuaţia generală a conservării energiei

După cum este cunoscut, variaţia infinit mică dU a energiei interne a unui sistem termodinamic a fost exprimată, conform primului principiu al termodinamicii, pe baza interacţiunii termomecanice a sistemului, consecinţă a schimburilor elementare de căldură δQ şi lucru mecanic δL cu exteriorul sub forma:

$$dU = \delta Q - \delta L$$

În situaţia în care sistemul termodinamic evoluează într-un cîmp uniform de presiune, se constată că expresia $\delta L = F \cdot dx$ devine cea a lucrului mecanic reversibil de deformare a suprafeţei de control:

$$\delta L = p \cdot dV$$

unde p reprezintă presiunea din sistem, iar dV – variaţia infinit mică a volumului acestuia.

Conform convenţiei de semne din termodinamică, lucrul mecanic efectuat de un sistem prin destindere ($dV > 0$) este pozitiv şi determină, evident, scăderea energiei interne a sistemului izolat adiabat ($dU < 0$), în timp ce lucrul mecanic consumat pentru comprimarea sistemului ($dV < 0$), se reflectă prin creşterea energiei acestuia ($dU > 0$). În lucrările de termodinamică chimică, ca şi în unele cursuri de termodinamică tehnică se recurge la expresia $dU = \delta Q + \delta L$, în care $\delta L = -p \cdot dV$ [5].

Pe baza principiului al doilea al termodinamicii, schimbul elementar reversibil de căldură este precizat de expresia:

$$\delta Q = T \cdot dS$$

în care T reprezintă temperatura absolută din sistem, iar dS – variaţia infinit mică a entropiei acestuia. Este evident că aportul de căldură determină creşterea energiei interne a sistemului izolat mecanic ($dU > 0$), în timp ce evacuarea căldurii din sistem determină scăderea energiei interne ($dU < 0$) şi implicit, a entropiei ($dS < 0$).

Ca urmare, deci, ecuaţia reunită a ambelor principii ale termodinamicii devine:

$$dU = T \cdot dS - pdV = T \cdot dS + (-p \cdot dV)$$

în care forţa generalizată Y este reprezentată prin $-p$ respectiv T, iar sarcina generalizată X prin V, respectiv S.

Dacă sistemul considerat este supus unui transfer de masă cu exteriorul sau prezintă componente care reacţionează chimic, se impune completarea ecuaţiei sub forma:

$$dU = T \cdot dS + (-p \cdot dV) + \varphi \cdot dm$$

unde φ reprezintă potenţialul chimic, caz particular al lui Y, iar masa m pe cel al lui X.

La nivel termodinamic, deci, ecuaţia care conduce la variaţia energiei interne a sistemului este rezultanta însumării schimburilor de lucru mecanic $\delta L = -p \cdot dV$, termic $\delta Q = T \cdot dS$ şi chimic, de forma $\varphi \cdot dm$, adică:

$$dU = \sum_{i=1}^{3} Y_i \cdot dX_i$$

În cazul în care sistemul termodinamic evoluează într-un cîmp de intensitate orientată constantă sau variabilă, de exemplu, de natură gravitaţională, energia cinetică şi potenţială a sistemului se modifică astfel că ecuaţia energiei trebuie completată în mod corespunzător, adică:

$$dU + dE_{cin} + dE_{pot} = \sum_{i=1}^{5} Y_i \cdot dX_i$$

Notînd prin:

$$dE = dU + dE_{cin} + dE_{pot}$$

variaţia infinit mică a energiei totale a sistemului termodinamic, în care dU poate include şi componente de natură electrică, magnetică ş.a., se ajunge la concluzia că ecuaţia generală a energiei se concentrează sub forma:

$$dE = \sum_{i=1}^{N} Y_i dX_i$$

unde N reprezintă numărul de interacţiuni posibile între sistem şi mediul exterior.

În domeniul termodinamicii care operează, mai ales, cu fluide compresibile, prezintă un interes deosebit schimbul de lucru mecanic al unui sistem adiabat cu suprafaţa de control deformabilă în cîmp neuniform de presiune. Pentru ilustrarea acestei situaţii, se consideră un înveliş deformabil închis, care conţine un gaz aflat într-un lichid de densitate ρ_l, a cărui presiune creşte liniar cu adîncimea y, în cazul $g = ct$. După cum rezultă din figura 1, presiunea exercitată de lichid la această adîncime este precizată de relaţia:

$$p = p_0 + \rho_l g y$$

unde p_0 reprezintă presiunea atmosferică ce acţionează la suprafaţa lichidului.

Datorită neuniformităţii cîmpului de presiune în care este imersat, asupra învelişului se exercită forţa arhimedică; considerînd că densitatea gazului din înveliş este inferioară celei a lichidului ($\rho_g < \rho_l$), rezultă că această forţă va determina deplasarea ascendentă a învelişului din zone de presiune hidrostatică mai mare către cele de presiune mai redusă. Lucrul mecanic elementar efectuat de această forţă F_A la variaţia adîncimii cu un infinit mic dy este precizat de relaţia:

$$\delta L_t = F_A dy = -(V \rho_l g)\, dy$$

semnul negativ ilustrînd faptul că acest lucru mecanic este efectuat de sistem, adică este pozitiv conform convenţiei de semne din termodinamică şi observînd că, la ridicarea învelişului, y se micşorează, iar $dy < 0$.

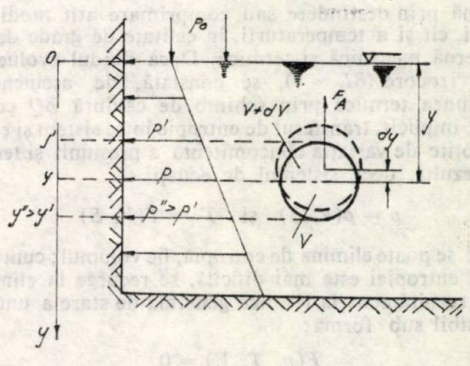


Fig. 1

Întrucît variaţia infinit mică a presiunii hidrostatice este dată de:

$$dp = \rho_l g \cdot dy \left[\frac{N}{m^2} = \frac{J}{m^3}\right]$$

se ajunge la concluzia că lucrul mecanic schimbat de un sistem termodinamic cu exteriorul într-un cîmp neuniform de presiune, denumit lucru mecanic tehnic sau util, se determină cu relaţia:

$$\delta L_t = -V \cdot dp$$

unde dp semnifică nu numai variaţia infinit mică a presiunii hidrostatice, ci şi pe aceea a energiei potenţiale specifice volumice a acestui cîmp.

Deoarece la deplasarea ascendentă a învelişului presiunea din exteriorul acestuia p scade cu dp la reducerea lui y cu dy, rezultă că volumul învelişului creşte cu dV, ceea ce presupune efectuarea de către sistem şi a unui lucru mecanic de deformare. Pe baza transformării Legendre rezultă legătura între δL şi δL_t prin intermediul produsului pV, care are semnificaţia lucrului mecanic (energiei) de dislocare sau de curgere, adică a unei energii potenţiale de presiune, care admite o diferenţială totală exactă:

$$\delta L = p \cdot dV = d(pV) - V \cdot dp = d(pV) + \delta L_t$$

În consecinţă, forma iniţială a ecuaţiei primului principiu al termodinamicii devine:

$$\delta Q = dU + \delta L = dU + d(pV) + \delta L_t$$

Se notează prin $H = U + pV$ entalpia sistemului, astfel că întrucît $dH = dU + d(pV)$ rezultă ecuaţia primului principiu al termodinamicii aplicabilă în studiul comportării sistemelor care evoluează în cîmpuri neuniforme de presiune:

$$\delta Q = dH + \delta L_t; \quad dH = \delta Q - \delta L_t$$

După cum este cunoscut, pe baza transformării Legendre aplicate sub forma:

$$\delta Q = T \cdot dS = d(TS) - S \cdot dT$$

rezultă noţiunile de energie liberă $F = U - TS$ şi entalpie liberă $\varnothing = H - TS$, unde produsul TS semnifică energia legată. Ca urmare, rezultă ecuaţiile:

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV, \quad d\varnothing = -S \cdot dT + V \cdot dp$$

unde, prin analogie cu $-V \cdot dp$, mărimea $-S \cdot dT$ ar putea caracteriza schimbul de căldură într-un cîmp termic neuniform de temperatură.

III. Ecuaţia de stare generalizată

Această ecuaţie reprezintă relaţia de legătură între forţele generalizate Y_i şi deplasările generalizate X_i. Dacă ecuaţia stabileşte legătura între energia internă U a sistemului şi mărimile Y_i, X_i, ea devine ecuaţia calorică generalizată de stare a sistemului.

Existenţa legăturilor organice între formele de mişcare a materiei conţinute de un sistem face ca fiecare forţă generalizată să fie o funcţie univocă în raport cu toate deplasările generalizate. Astfel, în cazul unui fluid compresibil aflat într-un cilindru adiabat ($\delta Q = 0$), interacţiunea mecanică prin schimb de lucru mecanic de deformare δL cu exteriorul determină prin destindere sau comprimare atît modificarea presiunii, cît şi a temperaturii, în calitate de grade de libertate internă mecanică şi termică. Dacă fluidul evoluează în condiţii izocore ($\delta L = 0$), se constată, de asemenea, că interacţiunea termică prin schimb de căldură δQ cu exteriorul şi, implicit, transferul de entropie între sistem şi exterior sînt însoţite de variaţia concomitentă a presiunii şi temperaturii. Rezultă, deci, sistemul de ecuaţii

$$p = p(V, S) \quad \text{şi} \quad T = T(V, S)$$

din care se poate elimina fie entropia, fie volumul; cum determinarea entropiei este mai dificilă, se recurge la eliminarea lui S şi rezultă ecuaţia termică generală de stare a unui fluid compresibil sub forma:

$$F(p, T, V) = 0$$

În cazul cînd forma termică de mişcare a materiei este organic legată de celelalte forme de mişcare, se constată că starea sistemelor caracterizate prin două grade de libertate internă, care prezintă un interes deosebit atît teoretic, cît şi practic, poate fi descrisă cu ajutorul ecuaţiei termice de stare generalizate şi care conţine, în mod obligatoriu, în structura sa, temperatura T în calitate de forţă generalizată. Cea de-a doua forţă generalizată, notată prin Y, poate fi presiunea p, forţa F, tensiunea σ, potenţialul electric V, intensitatea cîmpului electric E, respectiv magnetic H, potenţialul chimic φ ş.a., în funcţie de tipul sistemului analizat şi în care forma termică de mişcare a materiei prezintă interes, precum sistemul termomecanic, termoelectric, magnetocaloric, termoosmotic, termodifuziv etc., caracterizate prin două grade de libertate internă corelate.

În ceea ce priveşte deplasarea (sarcina) generalizată X care intervine în ecuaţia termică de stare generalizată sub forma:

$$F(T, Y, X) = 0,$$

se constată că aceasta poate fi volumul V, deplasarea geometrică x, alungirea relativă ε, cantitatea de electricitate Q, inducţia electrostatică D, respectiv vectorul de polarizare P, inducţai magnetică B, respectiv vectorul de magnetizare M, masa substanţei m şi concentraţia acesteia C etc.

Trebuie arătat că există şi sisteme cu trei grade de libertate internă corelate, precum cele de tipul pilelor de combustie, în care se manifestă formele electrică, difuzivă şi termică de mişcare, ca şi cele piezoelectrice şi piroelectrice, unde se interferează formele mecanică, de polarizare şi termică de mişcare a materiei. Stabilirea ecuaţiilor de stare pentru asemenea sisteme prezintă un înalt grad de dificultate.

Ecuaţia termică generalizată de stare $F(Y, X, T) = 0$ reprezentată spaţial într-un sistem de axe de coordonate $Y-T-X$ sub forma unei suprafeţe termodinamice generalizate este arătată în figura 2. Se observă că starea 1 a sistemului cu două grade de libertate internă Y şi T este definită de coordonatele Y_1, T_1 astfel că $X_1 = X(Y_1, T_1)$. Dacă în caracterizarea comportării sistemului nu intervine temperatura, studiul acestuia se poate efectua într-o diagramă plană $Y-X$ sistemul fiind caracterizat printr-un singur grad de libertate internă.

În unele situaţii idealizate forma concretă a ecuaţiei de stare precizate anterior este de tipul $YX=CT$ cum este cea a gazelor perfecte $pv = RT$ sau de forma $Y=CXT$ ca şi $Y = C(T_t - T)X$ valabile pentru substanţele paramagnetice, respectiv, corpurile solide elastic-deformabile, T_t fiind temperatura de topire a acestora din urmă.

În cazurile în care influenţa temperaturii este nesemnificativă pentru condiţiile în care evoluează unele sisteme, de exemplu, de tip mecanic, electric sau magnetic, ecuaţia de stare a acestora capătă forma dependenţei hiperbolice, respectiv liniare între Y şi X adică $YX=C$ sau $Y=CX$, sistemul avînd un singur grad de libertate internă.

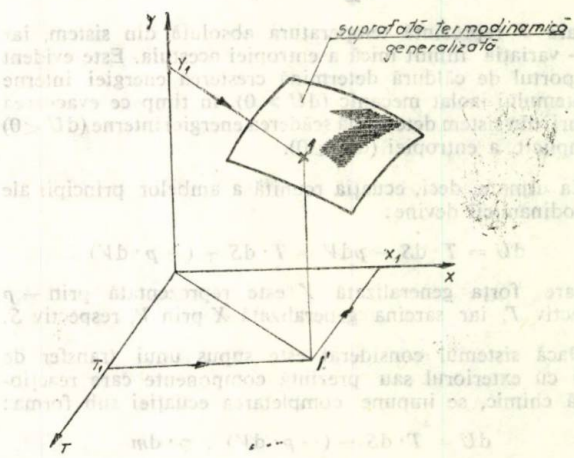


Fig. 2

IV. Politropa generalizată

Este cunoscută importanța pe care o deține politropa termodinamică în descrierea comportării sistemelor termodinamice care evoluează în condiții conservative caracterizată prin ecuațiile:

$$pV^n = \text{ct}, \frac{\mathrm{d}p}{p} + n\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0, \quad V\mathrm{d}p + np\mathrm{d}V = 0$$

adică $\delta L_t = n\,\delta L$ unde: $n = \dfrac{c_n - c_p}{c_n - c_v}$ reprezintă exponentul politropic al gazului perfect în a cărui structură intervin căldurile specifice izocoră c_v, izobară c_p și politropică c_n.

Faptul că în termodinamică $n \in (-\infty, +\infty)$ este o consecință a constatării că politropa termodinamică descrie prin superpoziție interacțiuni termomecanice, adică prin schimb de căldură și lucru mecanic. Într-adevăr, studiul scoate în evidență faptul că raportul între aceste schimburi depinde de intensitatea fiecăruia dintre ele prin intermediul lui n:

$$\frac{\delta Q}{\delta L} = \frac{k-n}{k-1} \qquad n = k - (k-1)\frac{\delta Q}{\delta L}$$

$k = \dfrac{c_p}{c_v} > 1$ fiind exponentul adiabatic al gazului.

Izolarea sistemului termodinamic în raport cu una dintre interacțiuni conduce la o anumită valoare a exponentului politropic; într-adevăr, izolarea termică, adiabată, presupune $\delta Q = T \cdot \mathrm{d}S = 0$, astfel că $n = k$, evoluția decurgînd izentropic (S = ct), iar izolarea mecanică prin considerarea unei suprafețe de control nedeformabile se traduce prin $\delta L = p \cdot \mathrm{d}V = 0$, evoluția fiind izocoră (V = ct), astfel că $n \to \pm\pm\infty$ în funcție de sensul schimbului de căldură, implicit al transportului de entropie prin această suprafață. Dacă cele două schimburi sînt cantitativ echivalente, adică $\delta Q = \delta L$, rezultă că $n = 1$, valoare caracteristică procesului izotermic. Prezintă interes, de asemenea, deformarea învelișului sistemului în condiții izobare ($p = ct$), cînd $n = 0$, astfel că $\delta L_t = -V \cdot \mathrm{d}p = 0$.

În ceea ce privește lucrul mecanic schimbat de sistemul termodinamic, se constată că:

$$\delta L = p \cdot \mathrm{d}V = d(pV) - V \cdot \mathrm{d}p = \mathrm{d}(pV) + \delta L_t =$$
$$= \mathrm{d}(pV) + n \cdot \delta L$$

astfel încît:

$$\delta L = -\frac{\mathrm{d}(pV)}{n-1} \qquad \delta L_t = -\frac{n}{n-1}\mathrm{d}(pV)$$

Studiul fenomenologic, trăsătură definitorie a metodei termodinamice de cercetare și care nu operează pe baza unor ipoteze și modele privind structura materiei, scoate în evidență faptul că și alte interacțiuni din diferite domenii ale fizicii sînt descrise de ecuații asemănătoare cu cea a politropei termodinamice reversibile a gazului perfect.

Ținînd seama de cele arătate, pentru generalizarea politropei termodinamice, în cazul sistemelor fizice cu două grade de libertate internă în caracterizarea cărora intervine entropia și, implicit, temperatura, se ține seamă de ecuația primului principiu al termodinamicii, exprimate pe baza lucrului generalizat $\delta L = Y \cdot \mathrm{d}X$, observînd că, spre deosebire de termodinamică, în alte domenii ale fizicii și tehnicii, lucrul efectuat de sistem este negativ, iar cel consumat, pozitiv, adică:

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta L = C_n \mathrm{d}T + Y \cdot \mathrm{d}X$$

în care C_n reprezintă capacitatea calorică politropică a sistemului considerat.

Ținînd seamă că $U = U(T,X)$ rezultă că:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T \mathrm{d}X = C_X \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T$$

unde $C_X = (\partial U/\partial T)_X$ reprezintă capacitatea calorică a sistemului pentru X = ct.

Ca urmare, ecuația primului principiu al termodinamicii devine:

$$C_X \cdot \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T \mathrm{d}X = C_n \cdot \mathrm{d}T + Y \cdot \mathrm{d}X$$

sau:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T - Y = (C_n - C_X)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}X}$$

Se aplică ultima ecuație pentru Y = ct, astfel că $C_n = C_Y$ și, deci:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T - Y = (C_Y - C_X)\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_Y = (C_n - C_X)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}X}$$

Rezultă ecuația diferențială:

$$\mathrm{d}T - \frac{C_Y - C_X}{C_n - C_X}\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_Y \mathrm{d}X = 0$$

S-a arătat că pentru sistemele termodinamice cu două grade de libertate, dintre care unul neapărat de natură termică, ecuația termică de stare generalizată are forma:

$$F(T, Y, X) = 0 \qquad \text{adică } T = T(Y, X)$$

și, deci:

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_Y \mathrm{d}X + \left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_X \mathrm{d}Y$$

Ca urmare, ecuația diferențială devine:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_Y \mathrm{d}X + \left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_X \mathrm{d}Y - \frac{C_Y - C_X}{C_n - C_X}\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_Y \mathrm{d}X = 0$$

sau:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_X \mathrm{d}Y + \frac{C_n - C_Y}{C_n - C_X}\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_Y \mathrm{d}X = 0$$

Se notează prin:

$$n = \frac{C_n - C_Y}{C_n - C_X}, \text{ adică } C_n = C_X\frac{n-k}{n-1}$$

exponentul politropic generalizat astfel că ecuația diferențială a politropei termodinamice generalizate devine:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_X \mathrm{d}Y + n\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_Y \mathrm{d}X = 0$$

Pentru integrarea acestei ecuații este necesar să se recurgă la ecuația termică generalizată de stare a sistemului, care, după cum s-a subliniat, poate fi, pentru unele situații idealizate, de forma:

a) $YX = CT$ sau $T = \dfrac{YX}{C}$: $\left(\dfrac{\partial T}{\partial Y}\right)_X = \dfrac{X}{C}$; $\left(\dfrac{\partial T}{\partial X}\right)_Y = \dfrac{Y}{C}$

astfel că ecuația diferențială devine:

$$X \cdot \mathrm{d}Y + n\,Y \cdot \mathrm{d}X = 0; \quad \frac{\mathrm{d}Y}{Y} + n\frac{\mathrm{d}X}{X} = 0; \quad YX^n =$$

b) $Y = CXT$ sau $T = \dfrac{Y}{CX}$: $\left(\dfrac{\partial T}{\partial Y}\right)_X = \dfrac{1}{CX}$;

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_Y = -\frac{Y}{CX^2}$$

și, ca urmare, ecuația diferențială este:

$$X \cdot \mathrm{d}Y - nY \cdot \mathrm{d}X = 0; \quad \frac{\mathrm{d}Y}{Y} = n\frac{\mathrm{d}X}{X}; \quad Y = \text{ct}\,X^n$$

c) $Y = C(T_t - T)X$ sau $T = T_t - \frac{Y}{CX}$; $\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_X = -\frac{1}{CX}$;

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_Y = \frac{Y}{CX^2}$$

și deci, ecuația diferențială se reduce la cea precedentă adică:

$$X \cdot dY - n\ Y \cdot dX = 0; \quad Y = ct \cdot X^n$$

Ecuația politropei generalizate poate fi exprimată nu numai în coordonatele generalizate Y, X, ci și în T, X, respectiv T, Y, apelînd la ecuația termică de stare a sistemului considerat:

a) $YX^n = ct$; $YX = CT$; $TX^{n-1} = ct$; $T/Y^{\frac{n-1}{n}} = ct$.

b) $Y = ct \cdot X^n$; $Y = CXT$; $TX^{n+1} = ct$; $T/Y^{\frac{n+1}{n}} = ct.$,

Se observă imediat că în primul caz procesul este izotermic dacă $n = 1$, iar $YX = ct$, ceea ce reprezintă o dependență de forma unei hiperbole echilatere, iar cel de-al doilea devine izotermic, cînd $n = -1$, iar $Y = ct\ X$, concretizîndu-se printr-o dependență liniară.

Dacă interacțiunea decurge adiabat ($C_n = 0$), prin particularizare rezultă $k = C_Y/C_X$, care reprezintă exponentul adiabatic generalizat al sistemului analizat și, deci, ecuația adiabatei poate fi $YX^k = ct$ sau $Y = ct\ X^k$. Indiferent de forma ecuației de stare în situația în care $n = 0$, rezultă $Y = ct$, ceea ce corespunde interacțiunii de intensitate constantă. În sfîrșit, dacă $n \to \pm\infty$, se constată, de asemenea, că în ambele cazuri $X = ct$, situație care caracterizează interacțiunea „tare", cînd indiferent de valoarea forței generalizate deplasarea generalizată X nu se modifică.

Pe baza celor arătate se ajunge la concluzia că politropa termodinamică generalizată poate fi descrisă, de fapt, pe baza unei singure ecuații, și anume:

$$YX^n = ct \quad \frac{dY}{Y} + n\frac{dX}{X} = 0 \quad X \cdot dY + n \cdot Y \cdot dX = 0$$

unde exponentul politropic generalizat $n \in (-\infty, +\infty)$ cu cele două variante posibile, și anume:

$YX^n = ct$ pentru $n \in (0, +\infty)$ și $Y = ct\ X^n$ pentru $n \in (-\infty, 0)$

După cum rezultă din figura 3, legătura între Y și X poate fi inversă ($n > 0$), situație în care $(\partial Y/\partial X)_n = -nY/X < 0$ caracteristică adiabatei gazelor perfecte și așa-numitului gaz fononic sau de proporționalitate ($n < 0$), cînd $(\partial Y/\partial X)_n = |n|\ Y/X > 0$, definitorie pentru demagnetizarea adiabată a substanțelor paramagnetice. Situațiile particulare, cînd $n = 1$ și $n = -1$, corespund dependenței invers proporționale de tipul hiperbolei echilatere $YX = C$, caracteristice legilor Boyle-Mariotte și Biot-Savart, respectiv, celei de directă proporționalitate de tip liniar $Y = CX$, care caracterizează legea Hooke, precum și interacțiunile de polarizare și magnetizare în condiții izotermice. De asemenea, după cum s-a arătat, pentru $n = 0$ rezultă $Y = ct$, iar dacă $n \to \pm\infty$ se constată că $X = ct$.

Analiza diferitelor tipuri de interacțiuni ale unui sistem fizic cu exteriorul scoate în evidență necesitatea de a generaliza aplicarea transformării Legendre pentru oricare formă de lucru, adică:

$$\delta L = Y \cdot dX = d(YX) - X \cdot dY$$

în care produsul între forța generalizată Y și deplasarea generalizată X joacă rolul unui potențial generalizat:

$$\Omega = YX\left[J; \frac{J}{kg}; \frac{J}{m^3}\right]$$

astfel că:

$$\delta L = d\Omega - X \cdot dY$$

Observînd și ecuația diferențială a politropei termodinamice generalizate $X \cdot dY + nY \cdot dX = 0$ rezultă că:

$$\delta L = Y \cdot dX = -\frac{1}{n} X \cdot dY; \quad X \cdot dY = -n \cdot \delta L$$

Ca urmare, deci, $\delta L = d\Omega + n \cdot \delta L$, astfel încît expresia de calcul al lucrului generalizat devine:

$$\delta L = -\frac{d\Omega}{n-1} = -\frac{d(YX)}{n-1}; \quad L_{1-2} = -\frac{\Delta\Omega}{n-1} =$$

$$= \frac{\Delta(YX)}{n-1} = \frac{\Omega_1 - \Omega_2}{n-1} = \frac{Y_1X_1 - Y_2X_2}{n-1}\left[J; \frac{J}{kg}; \frac{J}{m^3}\right]$$

în care exponentul politropic generalizat $n \in (-\infty, +\infty)$ caracterizează gradul de intensitate a interacțiunii considerate.

La reprezentarea grafică a evoluției politropice generalizate prezintă interes precizarea pantei acestei evoluții sub forma:

$$\frac{1}{Y}\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_n = -\frac{n}{X}$$

Dacă se notează prin x deplasarea geometrică, rezultă că ecuația diferențială a politropei termodinamice generalizate poate fi exprimată sub forma unei corelații între gradienții forței Y și deplasării X:

$$X\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_n + nY\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_n = 0;$$

$$\frac{1}{Y}\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_n + n\frac{1}{X}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_n = 0.$$

În sfîrșit, întrucît procesele de interacțiune a unui sistem cu exteriorul se desfășoară în timp finit, se impune determinarea puterii de interacțiune, de asemenea, pe baza politropei generalizate:

$$X\left(\frac{\partial Y}{\partial \tau}\right)_n + nY\left(\frac{\partial X}{\partial \tau}\right)_n = 0$$

Se notează prin:

$$W_Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial \tau}\right)_n; \quad W_X = \left(\frac{\partial X}{\partial \tau}\right)_n$$

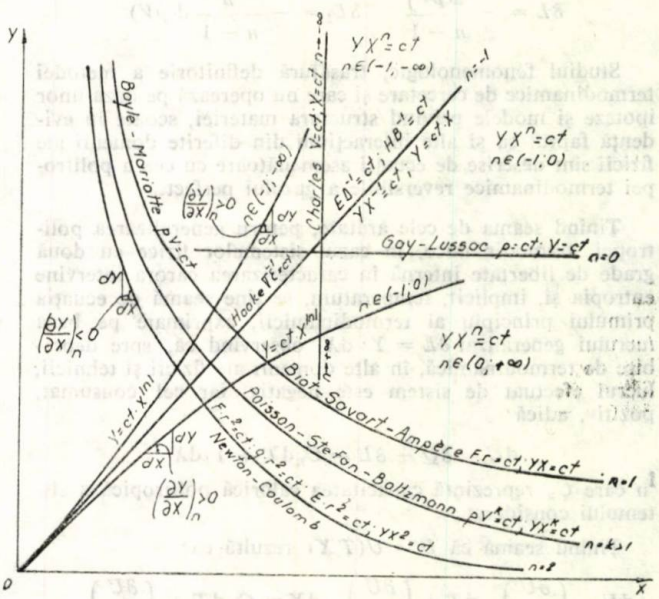


Fig. 3

vitezele de variație ale forței generalizate, respectiv, ale deplasării generalizate, astfel că:

$$X \cdot W_Y + n\ Y \cdot W_X = 0$$

Rezultă puterea generalizată de interacțiune:

$$P = Y \cdot W_X = -\frac{1}{n} X \cdot W_Y \ [\mathrm{W}]$$

Pe baza expresiei lucrului generalizat elementar mai rezultă:

$$P = \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_n = -\frac{1}{n-1}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \tau}\right)_n = -\frac{Y \cdot W_X + X \cdot W_Y}{n-1} \ [\mathrm{W}]$$

care, corelată cu ecuația politropei generalizate, raportate la unitatea de timp, se reduce la una dintre exprimările precedente ale puterii.

Se observă că politropa termodinamică generalizată oferă posibilitatea stabilirii unor expresii neconvenționale ale schimbului de lucru și puterii sub formele:

$$\delta L = -\frac{1}{n} X \cdot \mathrm{d}Y, \quad P = -\frac{1}{n} X \cdot W_Y$$

prin intermediul intensității interacțiunii apreciate pe baza exponentului politropic n.

Trebuie subliniat, de asemenea, că, în cazul interacțiunilor controlate de exponentul $n = 1$, rezultă că $\delta L = Y \cdot \mathrm{d}X = -X \cdot \mathrm{d}Y$, în timp ce la cele liniare, avînd $n = -1$, se constată că $\delta L = Y \cdot \mathrm{d}X = X \cdot \mathrm{d}Y$, observația fiind valabilă și pentru puterea de interacțiune a sistemului.

Un caz aparte îl constituie interacțiunile electrice și magnetice; astfel, considerînd că $Y = E$ și $X = D$, rezultă interacțiunea liniară $ED^{-1} = \mathrm{ct}$, în condiții izotermice și ca urmare $n = -1$, puterea de interacțiune fiind precizată de relația:

$$P = Y \cdot W_X = E\frac{\partial D}{\partial \tau} = Ej_D = -\frac{1}{n} X \cdot W_Y = D\frac{\partial E}{\partial \tau}\left[\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^3}\right]$$

în care $j_D = \partial D/\partial \tau$ reprezintă densitatea curentului de deplasare, noțiune introdusă de Maxwell.

Cercetările efectuate de autor [7—10] au evidențiat faptul că o serie de legi și interacțiuni fundamentale din diferite domenii ale fizicii pot fi considerate, de asemenea, drept cazuri particulare ale unei politrope generalizate de aceeași formă cu cea termodinamică generalizată $YX^n = \mathrm{ct}$, în care exponentul politropic n poate avea și alte semnificații decît cea termodinamică definită de superpoziția prin schimb de căldură și lucru generalizat al unui sistem fizic cu exteriorul.

În sensul celor arătate, se remarcă interacțiunile descrise de legea atracției universale descoperite de Newton:

$$F = \gamma \frac{Mm}{r^2}, \quad Fr^2 = \mathrm{ct}, \quad gr^2 = \mathrm{ct}$$

adică sub formă diferențială:

$$\frac{\mathrm{d}g}{g} + 2\frac{\mathrm{d}r}{r} = 0$$

caracterizată prin gradientul relativ al accelerației gravitației:

$$\frac{1}{g}\left(\frac{\partial g}{\partial r}\right)_{n=2} = -\frac{2}{r}$$

care scoate în evidență faptul că acest gradient scade pe măsură ce r crește, anulîndu-se cînd $r \to \infty$.

Asemănătoare este și legea lui Coulomb de interacțiune electrostatică:

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Qq}{r_4}, \quad Fr^2 = \mathrm{ct.}, \quad Er^2 = \mathrm{ct}$$

caracterizată ca și cea a atracției universale prin exponentul $n = 2$, avînd o posibilă interpretare geometrică, conform căreia fluxul liniilor de forță ale lui g [N/kg = m/s²], respectiv, ale intensității cîmpului electric E [N/C = V/m] printr-o suprafață sferică de rază r, în centrul căreia se află masa concentrată M sau sarcina electrică concentrată Q, este constant, indiferent de raza r, adică $\varnothing_g = 4\pi r^2 g = \mathrm{ct}$, $gr^2 = \mathrm{ct}$; $\varnothing_E = 4\pi r^2 E = \mathrm{ct}$, $Er^2 = \mathrm{ct}$.

În cazul interacțiunii electrodinamice axate pe legea Biot-Savart-Ampere:

$$F = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{II'}{r} l, \quad Fr^1 = \mathrm{ct}$$

rezultă că exponentul politropic al interacțiunii este $n = 1$, care ar putea fi o consecință a ipotezei conform căreia circulația Γ a vectorului intensității cîmpului magnetic H pe o circumferință de rază r, în jurul unui conductor prin care circulă un curent de intensitate I, are aceeași valoare, indiferent de raza r.

De asemenea, pe baza presiunii luminii se ajunge la concluzia că adiabata radiației termice la echilibru sau a gazului fononic este descrisă de ecuația:

$$pV^{4/3} = \mathrm{ct.}$$

exponentul adiabatic fiind în acest caz $k = k_r = 4/3$, în timp ce ecuația adiabatei de magnetizare a unei substanțe paramagnetice de forma:

$$H = \mathrm{ct} \cdot B^{k_m} \text{ sau } HB^{-k_m} = \mathrm{ct.}$$

este caracterizată prin exponentul adiabatic $k = -k_m$.

În sfîrșit, o serie de interacțiuni idealizate care se desfășoară în condiții izotermice sînt liniare, și anume:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad \sigma \cdot \varepsilon^{-1} = \mathrm{ct}; \quad D = \varepsilon E, \quad ED^{-1} = \mathrm{ct}; \quad B = \mu H, \quad HB^{-1} = \mathrm{ct.}$$

fiind apreciate, după cum s-a mai arătat, prin exponentul $n = -1$.

Pe lîngă interacțiunile fundamentale enumerate se constată existența unor interacțiuni complexe rezultante ale unor superpoziții de interacțiuni fundamentale. În această categorie se încadrează interacțiunea dintre un corp de masă m și un cîmp gravitațional de intensitate g, precum și cea a unui fluid compresibil care evoluează într-un cîmp neuniform de presiune și care se analizează în continuare.

V. Teorema conservării energiei mecanice

Este cunoscută importanța acestei teoreme în analiza interacțiunilor de natură mecanică. Pentru demonstrarea acestei teoreme, care afirmă că, în condiții conservative, suma între energia cinetică și potențială a unui corp este constantă, se analizează în prealabil următoarele interacțiuni:

1. *Interacțiunea mecanocinetică*

Se consideră un corp de masă $m = \mathrm{ct}$ supus acțiunii unei forțe F, care se deplasează în regim conservativ în absența cîmpului gravitațional și se determină lucrul mecanic elementar de deplasare pe distanța infinită mică $\mathrm{d}x$:

$$\delta L = F \cdot \mathrm{d}x = ma\mathrm{d}x = m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}x = m\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}v = mv\mathrm{d}v =$$

$$= \mathrm{d}\left(\frac{mv^2}{2}\right) = \mathrm{d}E_c$$

unde a este accelerația corpului, v — viteza acestuia, t — timpul, iar $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ — energia cinetică a corpului.

Întrucît legea fundamentală a mecanicii a fost definită de Newton sub forma:

$$F = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(mv)}{\mathrm{d}t}$$

unde $H = mv$ reprezintă impulsul liniar, rezultă că lucrul mecanic elementar poate fi exprimat și sub forma:

$$\delta L_H = F \cdot \mathrm{d}x = m \cdot v \cdot \mathrm{d}\ v = H \cdot \mathrm{d}v$$

Pentru a corela această exprimare clasică a lucrului mecanic cu cea a lucrului generalizat, se recurge la transformarea Legendre, conform căreia:

$$H \cdot dv = d(Hv) - v \cdot dH$$

unde $v \cdot dH$ reprezintă așa—numita energie complementară.

În domeniul mecanicii newtoniene în care masa corpului nu depinde de viteza sa se constată imediat că:

$$v \cdot dH = v \cdot d(mv) = mvdv = H \cdot dv$$

astfel încît:

$$H \cdot dv + v \cdot dH = 2H \cdot dv = d(Hv) = 2\ \delta L_H$$

de unde rezultă că:

$$\delta L_H = \frac{1}{2} d(Hv)$$

Ținînd seamă de expresia lucrului generalizat elementar

$$\delta L = -\frac{d\Omega}{n-1} = -\frac{d(YX)}{n-1}$$

se ajunge la concluzia că potențialul generalizat $\Omega = YX$ este, în această situație, produsul între impulsul $X = H$ și viteza $Y = v$, astfel încît prin identificare se constată că:

$$\delta L_H = -\frac{d(Hv)}{n-1} = \frac{1}{2} d(Hv) = \frac{1}{2} d(mv^2) =$$

$$= d\left(\frac{1}{2} mv^2\right) = d\ E_c$$

ceea ce conduce la concluzia că exponentul politropic al interacțiunii mecanocinetice este $n = -1$, întrucît dependența între viteză și impuls în mecanica clasică este liniară:

$$vH^{-1} = \frac{1}{m} = ct$$

Observație. Se consideră că prezintă interes paralela care se poate face între forța de inerție introdusă de D'Alèmbert

$$F_i = -\frac{dH}{dt}\ [N]$$

și legea inducției electromagnetice descoperite de Faraday

$$e = -\frac{d\varnothing}{dt}\ [V]$$

unde e ca și F joacă rolul lui Y, iar $\varnothing$ la fel ca și H pe cel al lui X.

Puterile de interacțiune au, de asemenea, o formă asemănătoare în cele două situații

$$P_{mec} = Fv = v\frac{dH}{dt}\ [W]$$

$$P_{el} = ei = i\frac{d\varnothing}{dt}\ [W]$$

2. *Interacțiunea gravitațională*

Se consideră un corp care este ridicat uniform pe verticală într-un cîmp de accelerație gravitațională g. Se determină lucrul mecanic elementar necesar pentru efectuarea operației pe distanța infinit mică dh

$$\delta L_G = G \cdot dh = m \cdot g \cdot dh = dE_p$$

ceea ce sugerează că acest lucru mecanic se regăsește în creșterea infinit mică a energiei potențiale E_p a corpului.

Pe de altă parte, apelînd la expresia lucrului generalizat e constată că:

$$\delta L_G = -\frac{d\Omega}{n-1} = -\frac{d(YX)}{n-1} = -\frac{d(Gr)}{n-1} = -m\frac{d(gr)}{n-1}$$

unde $r = R + h$, h fiind altitudinea măsurată de la suprafața Pămîntului de rază R, astfel că $dr = dh$.

Rezolvarea problemei se poate efectua în două variante și anume:

a. Accelerația $g = ct$ ceea ce semnifică o interacțiune de intensitate constantă adică de exponent $n = 0$ și deci:

$$\delta L_G = -mg\frac{dr}{0-1} = mgdr = m \cdot g \cdot dh = dE_p$$

b. Accelerația scade în altitudine conform legii $gr^2 = ct$ care definește o politropă de exponent $n = 2$ astfel încît:

$$\delta L_G = -m\frac{d(gr)}{2-1} = -m(gdr + rdg)$$

Notînd cu g_0 accelerația gravitațională la suprafața Pămîntului rezultă că $gr^2 = g_0R^2$ astfel încît $dg = -2g_0R^2\frac{dr}{r^3}$ și ca urmare

$$\delta L_G = -m\left(\frac{g_0R^2}{r^2} dr - 2\frac{g_0R^2}{r^2} dr\right) =$$

$$= mg_0\frac{R^2}{r^2} dr = mgdr = mgdh = dE_p$$

rezultat, evident, identic cu cel obținut anterior.

3. *Seperpoziția interacțiunilor cinetică și gravitațională*

Ținînd seama de cele arătate rezultă că evoluția unui corp în cîmpul gravitațional lansat pe o direcție oarecare presupune o superpoziție de interacțiuni dintre care una cinetică de exponent $n = -1$ iar cealaltă potențială în cîmp gravitațional caracterizată prin exponenții $n = 0$, respectiv, $n = 2$. Aplicînd ecuația generală a conservării energiei rezultă că, în condiții conservative este valabilă relația:

$$\delta L_H + \delta L_G = d\left(\frac{1}{2} mv^2\right) + d(mgh) = dE_{cin} + dE_{pot}$$

adică:

$$E_{cin} + E_{pot} = ct;\ \frac{1}{2} mv^2 + mgh = ct.$$

ceea ce exprimă teorema conservării energiei mecanice la evoluția unui corp în cîmpul gravitațional.

4. *Interacțiunea elastică liniară*

Asemănător se tratează și problema teoremei conservării energiei mecanice în sisteme oscilatorii armonice, și anume, observînd că $F = ky$, unde $k = m\omega^2$ este constanta elastică, ω — pulsația mișcării, iar y — elongația, rezultă că interacțiunea elastică este liniară, întrucît $Fy^{-1} = ct$ și, deci, $n = -1$; ca urmare, ecuația generală a energiei se reduce la termenii:

$$\delta L_H + \delta L_F = -\sum_{i=1}^{2}\frac{d\Omega}{n-1} = -\frac{d(Hv)}{-1-1} - \frac{d(Fy)}{-1-1} =$$

$$= \frac{1}{2} d(mv^2) + \frac{1}{2} d(ky^2) = dE_{cin} + dE_{pot} = 0$$

în care $y = A \sin \omega t$, iar $v = A\omega \cos \omega t$, A fiind amplitudinea oscilației.

Ca urmare, deci:

$$E_{cin} + E_{pot} = \frac{1}{2} mA^2\omega^2 \cos^2 \omega t + \frac{1}{2} m\omega^2A^2 \sin^2 \omega t =$$

$$= E_{total} = \frac{1}{2} mA^2\omega^2 = \frac{1}{2} kA^2$$

în ambele energii intervenind factorul 1/2 caracteristic interacțiunilor liniare $H = mv$ și $F = ky$, caracterizate prin exponentul $n = -1$.

O situație similară dar nu identică este cea a cîmpului electromagnetic generat de un oscilator liniar, atfel că:

$$\delta L_E + \delta L_H = -\sum_{i=1}^{2} \frac{d\Omega}{n+1} = -\frac{d(ED)}{-1-1} - \frac{d(HB)}{-1-1} =$$

$$= \frac{1}{2} d(\varepsilon E^2) + \frac{1}{2} d(\mu H^2) = dE_{el} + dE_{mag} = 0$$

adică energia acestui cîmp este precizată de relația:

$$E_{em} = \frac{1}{2} \varepsilon E^2 + \frac{1}{2} \mu H^2 \ [W/m^3]$$

5. Corelația între potențialul generalizat Ω și funcțiile Hamilton — Lagrange

Existența potențialului $\Omega = Hv$ este sugerată de faptul că acest potențial reprezintă suma între funcția Hamilton $\mathcal{H}(x, H)$ și Lagrange $\mathcal{L}(x, v)$ astfel că:

$$\Omega = Hv = \mathcal{H} + \mathcal{L}$$

Întrucît, după cum se știe:

$$\mathcal{H}(x, H) = E_{cin} + E_{pot}$$

rezultă că:

$$\mathcal{L}(x, v) = \Omega - \mathcal{H}(x, H) = Hv - \frac{1}{2} mv^2 - E_{pot} =$$

$$= Hv - \frac{1}{2} Hv - E_{pot} = \frac{1}{2} mv^2 - E_{pot} = E_{cin} - E_{pot}$$

6. Exprimarea principiului conservării energiei pe baza potențialului generalizat Ω

Existența unor potențiale caracteristice $\Omega = YX$ pentru fiecare domeniu al fizicii impune transcrierea ecuației generale a energiei pe baza transformării Legendre sub forma:

$$dE = \sum_{i=1}^{N} Y_i dX_i = \sum_{i=1}^{N} d\Omega_i - \sum_{i=1}^{N} X_i \cdot dY_i$$

astfel că:

$$dE - \sum_{i=1}^{N} d\Omega_i = -\sum_{i=1}^{N} X_i \cdot dY_i$$

care conduce la definirea noțiunilor de entalpie termodinamică, entalpie frînată, entalpie generalizată, energie liberă și entalpie liberă.

Trebuie observat faptul că, în domeniul mecanicii clasice în care se operează cu exponenți politropici constanți $n = -1$ $n = 0$ și $n = 2$, se poate accepta ideea conform căreia lucrul mecanic admite o diferențială totală exactă, întrucît acesta reflectă variația potențialului mecanic Ω prin intermediul acestor exponenți. În aceste condiții, schimbul de lucru mecanic nu depinde de traseul pe care evoluează corpul în condiții conservative, ci numai de stările inițială și finală. În schimb, însă, în termodinamică acest schimb de lucru mecanic este o funcție de parcurs, datorită superpoziției cu interacțiunea termică ce determină variația exponentului politropic. La izolarea termică a sistemului, lucrul mecanic adiabatic schimbat depinde numai de stările inițială și finală cu condiția ca aceasta din urmă să se afle pe traseul adiabatic și se regăsește în variația energiei interne a sistemului, care admite o diferențială totală exactă.

7. Interacțiunea mecanocinetică la viteze comparabile cu viteza luminii

În această situație se impune luarea în considerare a variației masei corpului cu viteza lui, conform cu relația lui Einstein:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad \text{unde: } \beta = \frac{v}{c}$$

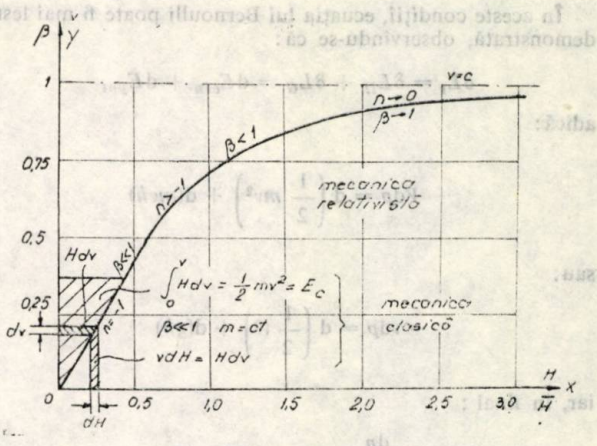


Fig. 4

astfel că, în acest caz, dependența între viteza corpului și impuls devine neliniară:

$$H = mv = m_0 \frac{v}{\sqrt{1 - \beta^2}} = m_0 c \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

adică, sub formă adimensională:

$$\overline{H} = \frac{H}{m_0 c} = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

dependență reprezentată grafic în figura 4.

Se constată că, în domeniul vitezelor $v \ll c$ ($\beta \ll 1$), dependența $H = mv$ este liniară, iar $n = -1$, astfel că $vdH = Hdv$, iar:

$$L_{0-v} = \int_0^A Hdv = \frac{1}{2} mv^2 = E_c$$

Pe măsură ce v crește, dependența devine neliniară, în sensul că viteza corpului accelerat crește mai lent decît impulsul, astfel că $n > -1$, iar $Hdv \neq vdH$; la limită, cînd $v \to c$, adică $\beta \to 1$, rezultă că $n \to 0$, ceea ce sugerează că, oricît de mare ar fi impulsul, viteza corpului tinde asimptotic către viteza luminii.

În aceste condiții, cînd $m = m(v)$, se ajunge la concluzia că dependența între impuls și viteză poate fi exprimată pe baza relației:

$$vH^n = \text{ct, unde: } n \in (-1, 0)$$

În cazul emisiei de fotoni, care, după cum se știe, nu au masă de repaus și sînt expulzați cu viteza luminii, interacțiunea de emitere a acestora poate fi asimilată cu un proces de intensitate constantă, caracterizată prin exponentul $n = 0$, astfel că energia corespunzătoare este precizată de relația:

$$E = -\frac{\Delta(Hv)}{n-1} = -\frac{\Delta(Hc)}{0-1} = mc^2$$

care nu mai conține factorul 1/2 caracteristic interacțiunilor liniare de exponent $n = -1$.

VI. Ecuația lui Bernoulli

Observînd faptul că lucrul mecanic schimbat de un fluid compresibil într-un cîmp neuniform de presiune este cel tehnic (util) $-Vdp$, rezultă că acesta se regăsește sub forma variației energiei cinetice și a celei potențiale a fluidului, determinate, la rîndul lor, după cum s-a subliniat, de interacțiunile cu cîmpul gravitațional.

În aceste condiţii, ecuaţia lui Bernoulli poate fi mai lesne demonstrată, observîndu-se că:

$$\delta L_t = \delta L_H + \delta L_G = \mathrm{d}E_{cin} + \mathrm{d}E_{pot}$$

adică:

$$-V\mathrm{d}p = \mathrm{d}\left(\frac{1}{2}mv^2\right) + \mathrm{d}(mgh)$$

sau:

$$-v\mathrm{d}p = \mathrm{d}\left(\frac{1}{2}v^2\right) + \mathrm{d}(gh)$$

iar, în final:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\rho} + v\mathrm{d}v + g\mathrm{d}h = 0$$

ρ fiind densitatea fluidului compresibil.

Este evident că, în condiţii de evoluţie adiabată a fluidului:

$$\delta L_t = -V\mathrm{d}p = -\frac{k}{k-1}\mathrm{d}\Omega = -\frac{k}{k-1}\mathrm{d}(pV)$$

ceea ce sugerează o dată în plus faptul că ecuaţia lui Bernoulli este rezultanta unor superpoziţii de interacţiuni de intensităţi diferite.

VII. Concluzii

În lucrare este expusă o concepţie originală referitoare la posibilitatea abordării principiului conservării energiei pe baza politropei generalizate. Cu ajutorul coordonatelor generalizate Y, X şi a lucrului generalizat $\delta L = Y \cdot \mathrm{d}X$, se ajunge la concluzia că diferitele tipuri de interacţiuni din sistemele fizice pot fi descrise pe baza unei politrope generalizate de forma $Y \cdot X^n = \mathrm{ct}$, unde $n \in (-\infty, +\infty)$ ţine seamă de intensitatea interacţiunii considerate. Observînd existenţa unui potenţial generalizat $\Omega = YX$, se constată că $\delta L = -\mathrm{d}\Omega/(n-1)$, ceea ce permite determinarea schimburilor de energie ale unui sistem prin precizarea corespunzătoare a lui Ω şi n. Se demonstrează posibilitatea de a defini o putere politropică generalizată pe baza derivatei $\mathrm{d}\Omega/\mathrm{d}\tau$. În final, se aplică tratarea originală expusă pentru fundamentarea mai judicioasă a teoremei conservării energiei mecanice, precum şi a ecuaţiei lui Bernoulli pe baza principiului superpoziţiei politropelor.

Bibliografie

1. LEONTOVICI, M. A. „Introducere în termodinamică", Ed. Tehnică Bucureşti, 1954.
2. BAZAROV, I. P. „Termodinamika" Izd. fiz. mat. lit., Moscova, 1961.
3. MORSE, P. „Thermal Physics". Benjamin, Inc., New York, 1964.
4. SÎCEV, V. V. „Slojnîe termodinamiceskie sistemî". Izd. Energhia Moscova, 1977.
5. BAEHR, H. D. „Tehniceskaia termodinamika". Izd. Mir, Moscova' 1977.
6. BECKER, R. „Theorie der Wärme". Springer Verlag, Berlin.
7. RADCENCO, V. „ENERG," 7, 1989, p. 108.
8. RADCENCO, V. „ENERG," 8, 1989, p. 107
9. RADCENCO, V. Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 9–10, 1989, p. 817.
10. RADCENCO, V. Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 11, 1989, p. 888.

Intrat în redacţie: 20.III.1990

recenzii

***Behaviour of Macromolecules **Comportarea macromoleculeor,l**, Springer, Berlin 1982, 161 pag., 60 fig., 3 tab., 301 ref.

Al 46-lea volum din seria „Advances in Polymer Science" (Progrese în ştiinţa polimerilor) cuprinde trei monografii. **„Structura macromoleculelor adsorbite pe interfeţe"** de **A. Takahashi** şi **M. Kawaguchi** face o trecere în revistă a progreselor recente, teoretice şi experimentale, privind adsorbţia polimerilor. Adsorbţia macromoleculelor pe interfeţe joacă un rol esenţial în multe probleme de interes pentru industrie şi biologie (adeziune, stabilizare şi floculare în sisteme coloidale, ranforsare etc.). Particularităţile comportării macromoleculelor la adsorbţie fac ca aceasta să difere în mare măsură de adsorbţia moleculelor mici fie şi numai dacă se are în vedere că, cu creşterea lungimii catenei, numărul conformaţiilor posibile ale acestei creşte foarte mult. Cea mai mare parte a lucrării se ocupă tocmai de aspectele teoretice ale adsorbţiei, pentru polimeri neionici şi pentru polielectroliţi. Tehnicile experimentale pentru determinarea izotermei de adsorbţie, a grosimii stratului adsorbit, a fracţiei de segmente adsorbite şi a fracţiei suprafeţei ocupate, a căldurii de adsorbţie sînt prezentate foarte succint. A treia parte este consacrată discutării rezultatelor experimentale publicate privind adsorbţia polimerilor flexibili neionici, polimerilor ramificaţi, copolimerilor bloc, polielectroliţilor, poliamfoliţilor şi a macromoleculelor liniare rigide (baghetă). Cele 128 referinţe bibliografice cuprind sursele originale noi precum şi trecerile în revistă făcute anterior de alţi autori, faţă de care lucrarea de faţă este o aducere la zi.

„Elasticitatea polimerilor. Modele discrete şi continue" de **R. G. C. Arridge** şi **P. J. Barham** tratează părţile teoriei clasice a elasticităţii şi mecanicii corpului continuu relevante pentru metodele experimentale de testare (relaţia între efort şi deformare, unele soluţii ale ecuaţiilor elasticităţii, viscoelasticitatea) iar apoi sînt prezentate cele mai uzitate metode experimentale aplicate în studiul materialelor polimere (tracţiune, torsiune, încovoiere, indentare) cu discutarea problemelor ce apar în investigaţia experimentală (limitări ale testelor provenind în special din caracterul viscoelastic neliniar şi din neomogenitatea materialelor; probleme legate de geometria probei; efecte termodinamice).

Capitolul 4 este special consacrat materialelor neomogene şi testării acestora, iar capitolul următor particularităţile aplicării conceptului de element reprezentativ de volum în cazul polimerilor cristalini şi necristalini precum şi efectul de scară în testarea acestora. Ultimul capitol, înainte de concluzii, se ocupă de metodele existente pentru calcularea proprietăţilor elastice ale polimerilor şi relevanţa efectelor de scară în acest context. Explorarea atentă a literaturii aferente domeniului le permite autorilor să observe că numeroşi experimentatori nu iau în considerare aspectele de finete ale teoriei elasticităţii şi ale mecanicii continue iar pe de altă parte, majoritatea teoreticienilor ignoră problemele cu care se confruntă experimentatorii lucrînd cu materiale reale şi epruvete de mărime finită. De aceea autorii şi-au propus să evidenţieze aspectele importante atît teoretice cît şi experimentale cu scopul mărturisit de a realiza o apropiere între teorie şi experiment.

„Relaxări secundare în polimeri vitroşi polimetacrilaţi şi poliacrilaţi hidrofili" de J. Kolarik prezintă o scurtă caracterizare şi clasificarea mişcărilor moleculare, cu concentrarea atenţiei asupra tranziţiilor secundare observînd că, deşi relaxările secundare în polimerii vitroşi au fost destul de mult studiate în ultimele decenii, mecanismul lor molecular este înţeles abia calitativ şi parţial. În prezent, este posibil să se identifice unităţile structurale (secvenţe ale catenei principale sau părţi ale catenelor laterale) ale căror mişcări generează fenomenele de relaxare şi totuşi este dificil să se tragă concluzii asupra mecanismelor de stocare, transfer şi disipare a energiei. În acelaşi context, autorul discută efectele compuşilor cu masă moleculară mică prezenţi în matricea macromoleculară. Măsurătorile dinamice aplicate la polimetacrilaţi şi poliacrilaţii hidrofili, domeniu în care autorul are contribuţii notabile, sînt discutate într-un capitol anume destinat acestui subiect pentru a ilustra efectele polarităţii, comonomerilor, împiedecărilor geometrice şi diluenţilor incorporaţi asupra mobilităţii moleculare.

Toate cele trei lucrări monografice cuprinse în volum se situiază la nivel ştiinţific ridicat, tratînd subiecte din frontul pe care ştiinţa polimerilor avansează în prezent. Cunoaşterea acestor progrese sub forma sintetizată de către specialişti recunoscuţi în domeniu poate fi utilă cercetătorilor, cadrelor didactice universitare şi altor specialişti cu preocupări în domeniul polimerilor.

G. Ivan

ION GRIGORIU
ION BALASANIAN
ILIE SIMINICEANU

Modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu straturi pentru sinteza amoniacului

I. Modelul reactorului cu deplasare totală

C.Z: 681.5.015:66.023.23:661.5

S-a elaborat modelul matematic al reactorului cu deplasare totală a masei de reacție, în scopul simulării reactoarelor catalitice cu straturi pentru sinteza amoniacului. Rezultatele obținute, comparate cu cele reale, arată că acest model, datorită ipotezelor simplificatoare, duce la o subdimensionare a reactorului.

The mathematical model of the reactor with total displacement of the reaction mass was worked out in order to simulate the catalytic reactor with beds for the ammonia synthesis. The results, compared to the real ones, show that this model leads to an underdimensioning of the reactor owing to the simplifying hypotheses.

Разработана математическая модель реактора с полным перемещением реакционной массы, с целью симулирования каталитических реакторов со слоями для синтеза аммиака. При сравнении полученных результатов с реальными результатами, видно, что эта модель приводит к недостаточным размерам реактора благодаря применению упрощающих гипотез.

Modelarea matematică a proceselor și reactoarelor chimice are o importanță primordială, atît în proiectarea și optimizarea acestora, cît și în operarea pe baze științifice a reactorului chimic.

Sinteza amoniacului din elemente este procesul chimic fundamental din instalațiile de sinteză, indiferent de materia primă utilizată ca sursă de hidrogen. În prezent se disting două direcții de perfecționare a procesului industrial de sinteză a amoniacului, în scopul creșterii performanțelor reactoarelor și al reducerii consumului de energie: elaborarea unui catalizator activ la temperaturi și presiuni coborîte și modelarea și optimizarea reactoarelor.

La elaborarea modelelor mateamtice ale reactoarelor chimice se urmărește ca acestea să descrie cît mai veridic fenomenele din reactoarele industriale. Criteriul principal în stabilirea modelelor matematice este modelul de curgere a masei de reacție; conform acestui criteriu, pentru reactoarele în strat fix se adoptă, de obicei, următoarele modele: modelul reactorului cu deplasare totală și modelul de dispersie bidimensional cu doi parametri [1—4, 11—14, 17].

Eficiența modelării matematice în optimizarea proceselor și reactoarelor și conducerea acestora cu calculatoare de proces, în special în cazul proceselor complexe, cum este și sinteza amoniacului, au făcut ca acestei probleme să-i fie consacrate, în special în ultimii ani, numeroase lucrări [5—10, 17]. În toate aceste lucrări, modelarea matematică a reactorului de sinteză se rezolvă folosind doar modelul reactorului cu deplasare totală. De aceea, autorii își propun elaborarea atît a modelului cu deplasare totală, cît și a modelului de dispersie bidimensional cu doi parametri, rezolvarea acestora la calculator și compararea rezultatelor cu datele din reactoarele industriale.

Modelul matematic al reactorului cu deplasare totală a masei de reacție (M.R.D.T.)

În acest model se propune un profil plan al vitezelor, temperaturilor și concentrațiilor în orice secțiune a reactorului. Se admite, totuși, un gradient de temperatură pe direcția radială, numai în vecinătatea peretelui.

Modelul admite gradienți de temperatură și concentrație numai pe direcție axială. În ipotezele menționate, modelul matematic al reactorului cu deplasare totală este format din [1—4, 11—14].

— ecuația diferențială a bilanțului de masă:

$$\frac{d\eta_{N_2}}{dz} = \frac{r_{N_2} \cdot M_{N_2}}{G \cdot \bar{x}^0_{N_2}} = F_1(\eta_{N_2}, T) \qquad (1)$$

— ecuația diferențială a bilanțului termic:

Conf. dr. ing. ION GRIGORIU, dr. ing. ION BALASANIAN și dr. ing. ILIE SIMINICEANU, Institutul Politehnic—Iași. Facultatea de Chimie Industrială.

a) regim termic neadiabatic şi neizoterm:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{M_g}{GC_{Pg}} [r_{N_2} \cdot (-\Delta_R H)_{P,T} - 4k_T (T_R - T_a)/D_R] \quad (2.a)$$

b) regim termic adiabatic:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{r_{N_2} \cdot (-\Delta_R H)_{P,T} \cdot M_g}{G \cdot C_{Pg}} = F(\eta_{N_2}, T) \quad (2.b)$$

— ecuaţia diferenţială a bilanţului de impuls:

$$\frac{dp}{dz} = 2fm \frac{\rho_g \cdot u_g^2}{g \cdot dp} \quad (3)$$

— ecuaţia cinetică a procesului de sinteză, ecuaţia Temkin modificată (1950) [5]:

$$r_{N_2} = k \left[k_f^2 \frac{P^{3/2} \cdot \gamma_{N_2} \cdot \gamma_{H_2}^{3/2} \cdot x_{N_2} \cdot x_{H_2}^{3/2}}{\gamma_{NH_3} \cdot x_{NH_3}} - \frac{1}{p^{1/2}} \cdot \frac{\gamma_{NH_3} \cdot x_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{3/2} \cdot x_{H_2}^{3/2}} \right] \quad (4)$$

— relaţia pentru factorul de eficacitate al catalizatorului cînd transferul intern este determinant sau procesul se desfăşoară după un model macrocinetic combinat reacţie superficială — transfer intern [5]:

$$\xi = b_0 + b_1 T + b_2 \eta_{N_2} + b_3 T^2 + b_4 \eta_{N_2}^2 + b_5 T^3 + b_6 \eta_{N_2}^3 \quad (5)$$

Coeficienţii experimentali b_0, b_1, ... b_6 sînt daţi în funcţie de presiune, pentru un amestec $N_2/H_2 = 3/1$ şi 12,7% inerte, în [5];

— relaţia pentru calculul constantei de viteză [5]:

$$k = 8{,}849 \cdot 10^{14} \exp.\ (-40765/RT) \quad (6)$$

— ecuaţia Gillespie — Beattie pentru calculul constantei termodinamice de echilibru K_f[5]:

$$\lg K_f = -2{,}691122 \lg T - 5{,}519265 \cdot 10^{-5} T + 1{,}848863 \cdot 10^{-7} T^2 + 2001{,}6/T + 2{,}6899 \quad (7)$$

— relaţii pentru calculul coeficienţilor de fugacitate [5]:

$$\gamma_{H_2} = \exp. [\exp. (-3{,}8402\, T^{0{,}125} + 0{,}541)\, P - \exp. (-0{,}1263\, T^{0{,}5} - 15{,}980)\, P^2 + 300 [\exp. (-0{,}01191 \cdot T - 5{,}941)] \cdot [\exp. (-P(300) - 1]] \quad (8.a)$$

$$\gamma_{N_2} = 0{,}9343173 + 0{,}3909804 \cdot 10^{-3} T + 0{,}29586 \cdot 10^{-3} P - 0{,}270729 \cdot 10^{-6} T^2 + 0{,}47752 \cdot 10^{-6} P^2 \quad (8.b)$$

$$\gamma_{NH_3} = 0{,}1438996 + 0{,}2028538 \cdot 10^{-2} T - 0{,}4487672 \cdot 10^{-3} P - 0{,}1141945 \cdot 10^{-5} T^2 + 0{,}2761216 \cdot 10^{-6} P^2 \quad (8.c)$$

— ecuaţiile algebrice de bilanţ de masă:

$$x_{N_2} = x_{N_2}^0 (1 - \eta_{N_2})/(1 - 2x_{N_2}^0 \cdot \eta_{N_2}) \quad (9.a)$$

$$x_{H_2} = (x_{H_2}^0 - 3x_{N_2}^0 \cdot \eta_{N_2})/(1 - 2x_{N_2}^0 \cdot \eta_{N_2}) \quad (9.b)$$

$$x_{NH_3} = (x_{NH_3}^0 + 2x_{N_2}^0 \cdot \eta_{N_2})/(1 - 2x_{N_2}^0 \cdot \eta_{N_2}) \quad (9.c)$$

$$x_{Ar} = x_{Ar}^0/(1 - 2x_{N_2}^0 \cdot \eta_{N_2}) \quad (9.d)$$

$$x_{CH_4} = x_{CH_4}^0/(1 - 2x_{N_2}^0 \cdot \eta_{N_2}) \quad (9.e)$$

— relaţii pentru calculul căldurilor specifice ale componenţilor şi al masei de reacţie pentru domeniul de temperatură 500—900 K, domeniul de presiune 200—1000 at [6, 15]:

$$C_{PH_2} = 6{,}952 - 0{,}04576 \cdot 10^{-2} T + 0{,}09563 \cdot 10^{-5} T^2 - 0{,}2079 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (10.a)$$

$$C_{PN_2} = 6{,}903 - 0{,}03753 \cdot 10^{-2} T + 0{,}193 \cdot 10^{-5} T^2 - 0{,}6861 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (10.b)$$

$$C_{PNH_3} = 6{,}5846 - 0{,}6125 \cdot 10^{-2} T + 0{,}23663 \cdot 10^{-5} T^2 - 1{,}5981 \cdot 10^{-9} T^3 + [96{,}1678 - 0{,}0675 \cdot P + (-0{,}2225 + 1{,}6847 \cdot 10^{-4} P)\, T + (1{,}289 \cdot 10^{-4} - 1{,}0093 \cdot 10^{-7} P)\, T^2] \quad (10.c)$$

$$C_{PCH_4} = 4{,}75 + 1{,}2 \cdot 10^{-2} T + 0{,}303 \cdot 10^{-5} T^2 - 2{,}63 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (10.d)$$

$$C_{PAr} = 4{,}9673 \quad (10.e)$$

$$C_{Pg} = (6{,}52 + 24 \cdot 10^{-3} P) \cdot (x_{H_2} + x_{N_2}) + 11{,}1 x_{NH_3} + 5{,}68 x_{Ar} + \left(2{,}96 - 8 \cdot 10^{-4} P + \frac{365 + 1{,}05 \cdot P}{T} + 1{,}791 \cdot 10^{-2} T - 0{,}4188 \cdot 10^{-5} T^2\right) x_{CH_4}, \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \quad (10.f)$$

— relaţii pentru calculul efectului termic de reacţie [6, 15]:

$$(\Delta_R H)_{P,T} = -9157{,}09 - 5{,}34685 T - 0{,}2525 \cdot 10^{-3} T^2 + 1{,}69167 \cdot 10^{-6} T^3 - (0{,}54526 + 840{,}609\, T^{-1} + 459{,}734 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-3}) \cdot P, \text{ cal/mol } NH_3 \quad (11.a)$$

sau:

$$(\Delta_R H)_{P,T} = -91{,}840 - 7{,}2949 T + 0{,}34996 \cdot 10^{-2} T^2 + 0{,}03356 \cdot 10^{-5} T^3 - 0{,}11625 \cdot 10^{-9} T^4 - (6329{,}3 - 3{,}1619 \cdot P) + (14{,}3595 + 4{,}4552 \cdot 10^{-3} \cdot P) \cdot T - T^2 \cdot (8{,}3395 \cdot 10^{-3} + 1{,}928 \cdot 10^{-6} \cdot P) - 51{,}21 + 0{,}14215 \cdot P, \text{ cal/mol } NH_3 \quad (11.b)$$

— relaţia pentru calculul densităţii masei de reacţie în ipoteza unei comportări ideale a speciilor moleculare:

$$\rho_g = (\rho_{N_2}^0 \cdot x_{N_2} + \rho_{N_2}^0 \cdot x_{H_2} + \rho_{NH_3}^0 x_{NH_3} + \rho_{CH_4}^0 \cdot x_{CH_4} + \rho_{Ar} \cdot x_{Ar}) \cdot \frac{273}{T} \frac{P}{P_0} \quad (12)$$

Pentru regim neizoterm şi neadiabat, modelul trebuie completat cu relaţii pentru calculul conductibilităţilor termice ale componenţilor şi ale masei de reacţie şi al viscozităţilor componenţilor şi ale masei de reacţie şi, respectiv, cu relaţia pentru calculul coeficientului total de transfer de căldură strat fix — agent termic. Întrucît reactoarele catalitice cu straturi sînt operate în regim adiabatic, termenul (3) din ecuaţia (2a) este zero şi aceste relaţii nu sînt necesare.

Rezolvarea modelului

Rezolvarea analitică a modelului elaborat nu este posibilă datorită complexităţii ecuaţiei cinetice şi drept urmare, se recurge la metode numerice de integrare [1, 16]. În acest caz, s-a folosit metoda Runge—Kutta de ordinul patru, cu pas fix. Programul a fost rulat la calculatorul Felix C 256.

Schema logică pentru rezolvarea la calculator modelului reactorului cu deplasare totală este prezentată în figura 1, iar rezultatele obţinute sub forma dependenţei conversiei şi temperaturii de distanţa în lungul stratului de catalizator, în figurile 2 şi 3.

Calculele au fost efectuate cu următoarele date iniţiale:

$$x^0_{N_2} = 0{,}2102; \quad x^0_{H_2} = 0{,}6306; \quad x^0_{NH_3} = 0{,}0205;$$

$$x^0_{CH_4} = 0{,}1077; \quad x^0_{Ar} = 0{,}0310; \quad T^0 = 683\ \text{K};$$

$$n^0_t = 4{,}6573\ \text{kmol/s}; \quad D_R = 2{,}37\ \text{m}; \quad dp < 6\ \text{mm};$$

$$\varphi = 1\ [5{,}15]; \quad P = 145\ \text{at}; \quad Q_p = 0$$

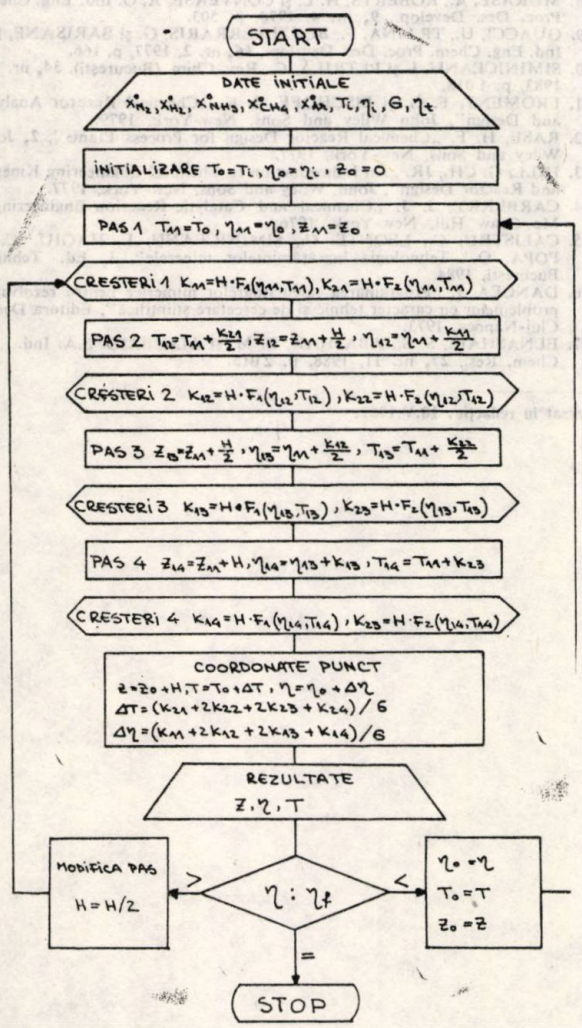


Fig. 1. Schema logică pentru rezolvarea modelului reactorului cu deplasare totală.

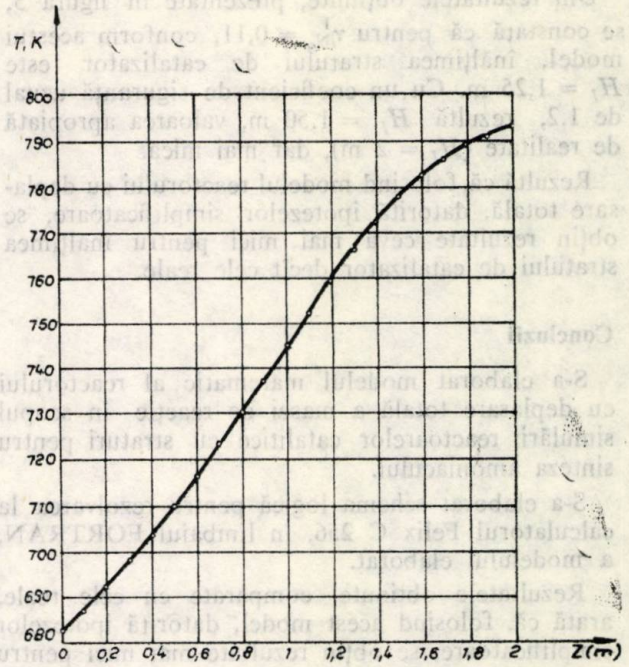


Fig. 2. Dependenţa $T - z$, conform M.R.D.T.

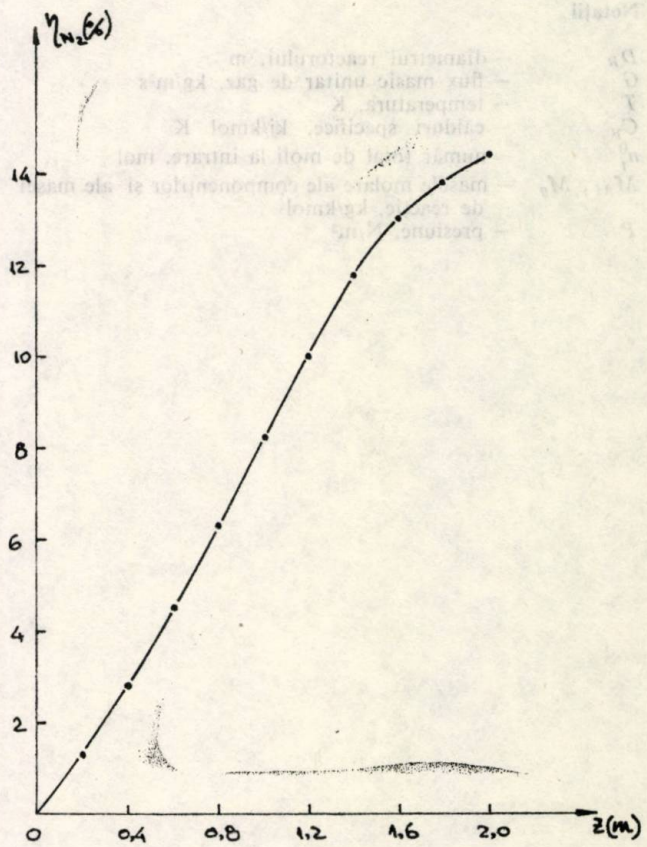


Fig. 3. Dependenţa $\eta_{N_2} - z$, conform M.R.D.T.

Din rezultatele obținute, prezentate în figura 3, se constată că pentru $\eta^{I}_{N_2} = 0{,}11$, conform acestui model, înălțimea stratului de catalizator este $H_I = 1{,}25$ m. Cu un coeficient de siguranță uzual de 1,2, rezultă $H_I = 1{,}50$ m, valoarea apropiată de realitate ($H_I = 2$ m), dar mai mică.

Rezultă că, folosind modelul reactorului cu deplasare totală, datorită ipotezelor simplificatoare, se obțin rezultate ceva mai mici pentru înălțimea stratului de catalizator decît cele reale.

Concluzii

S-a elaborat modelul matematic al reactorului cu deplasare totală a masei de reacție în scopul simulării reactoarelor catalitice cu straturi pentru sinteza amoniacului.

S-a elaborat schema logică pentru rezolvarea la calculatorul Felix C 256, în limbajul FORTRAN, a modelului elaborat.

Rezultatele obținute, comparate cu cele reale, arată că, folosind acest model, datorită ipotezelor simplificatoare, se obțin rezultate mai mici pentru volumul de catalizator decît cele reale; deci, acesta duce la o subdimensionare a reactoarelor catalitice cu straturi pentru sinteza amoniacului. Această subdimensionare se poate datora și ecuației cinetice folosite, stabilită de Temkin, pentru un anumit tip de catalizator și în anumite condiții de experimentare, care diferă de cele din reactorul Kellogg, pentru care s-au comparat datele calculate cu cele reale.

Notații

D_R — diametrul reactorului, m
G — flux masic unitar de gaz, kg/m²s
T — temperatura, K
C_p — călduri specifice, kj/kmol K
n^0_t — număr total de moli la intrare, mol
M_{Ai}, M_g — masele molare ale componenților și ale masei de reacție, kg/kmol
P — presiune, N/m²
dp — diametrul echivalent al particulelor de catalizator, m
f_m — factor de frecare modificat
g — accelerație gravitațională, m/s²
r_{NH_3} — viteza reacției catalitice, k mol NH_3/m³strat·S
r_{N_2} — viteza reacției catalitice, kmol N_2/m³strat·S
k — constantă de viteză
K_f — constantă de echilibru
K_T — coeficient total de transfer de căldură strat fix – agent termic, W/m²K
X^0_{Ai}, X_{Ai}, $\overline{X}^0_{Ai}$, $\overline{X}_{Ai}$ — fracțiile molare și masice ale componenților, inițiale și la un moment dat.
$(\Delta_R H)_{P,T}$ — efect termic de reacție la P și T, kj/kmol NH_3
γ_{Ai} — coeficient de fugacitate al componenților masei de reacție
ρ_{Ai}, ρ_g — densitățile componenților și ale masei de reacție, kg/m³
φ — factorul de eficacitate izoterm al catalizatorului
η_{N_2} — gradul de transformate a N_2
Q_p — căldură pierdută, W

Bibli grafie

1. MIHAIL R. „Modelarea reactoarelor chimice" Ed. Tehnică București, 1977.
2. MIHAIL R. și IORDACHE C. Studii și cercetări de chimie **20**, nr. 11, 1972 p. 1337.
3. GRIGORIU I. BALASANIAN I. și TRANDAFIR I. Rev. Chim. (București) **38**, nr. 1, 1987, p. 45.
4. GRIGORIU I. BALASANIAN I. și TRANDAFIR I. Rev. Chim. (București) **38**, nr. 3, 1987, p. 240.
5. DYSON, D. C. și SIMON, J. M. Ind. Eng. Chem. Fund., **7**, nr. 4, 1968, p. 605.
6. SHAH, J. M. I.E.CH., **59**, nr. 1, 1967, p. 72.
7. LUTSCHUTENKOW, S., REINIG, G., BRACK, G. și BALZER, D. Int. Chem. Eng. **18**, nr. 4, 1978, p. 567.
8. MURASE, A., ROBERTS, H. L. și CONVERSE, A. O. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., **9**, nr. 4, 1970, p. 503.
9. GUACCI, U., TRAINA, F., BUZZI FERRARIS, G. și BARISANE, R., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., **16**, nr. 2, 1977, p. 166.
10. SIMINICEANU, I. și PETRILĂ, C., Rev. Chim. (București), **34**, nr. 11, 1983, p. 1 018.
11. FROMENT, F. G. și BISCHOFF, B. K. „Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley and Sons, New-York, 1979.
12. RASE, H. F. „Chemical Reactor Design for Process Plants", **2**, John Wiley and Sons, New-York, 1977.
13. HILL, G. CH., JR. „An Indtroduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", John, Wiley and Sons, New-York, 1977.
14. CARBERRY, J. J. „Chemical and Catalytic Reaction Engineering", Mc Graw Hill, New-York, 1976.
15. CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEANU, I., HAGIU, C. și POPA, O. „Tehnologia îngrășămintelor minerale", **I**, Ed. Tehnică, București, 1984.
16. DANCEA, I. „Programarea calculatoarelor numerice pentru rezolvarea problemelor cu caracter tehnic și de cercetare științifică", Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1973.
17. ELNASHAIE, S. S., ABASHAR, E. M. și AL-UBAID S.A. Ind. ng. Chem. Res., **27**, nr. 11, 1988, p. 2 015.

Intrat în redacție: 18.V.1989.

ANDREI F. DĂNEȚ
TEODORINA CUCIUREANU

Separarea și determinarea mercurului din hidroxid de sodiu, saramură și ape reziduale din industria clorosodică

C.Z.: 661.321.5:546.49

Se propune o metodă de separare și determinare a mercurului din hidroxid de sodiu, saramură și ape reziduale, bazată pe reducerea mercurului la stare elementară și antrenarea lui cu un curent de aer într-o soluție absorbantă. În această soluție, mercurul este convertit la $HgBr_4^{2-}$ și determinat prin măsurarea absorbanței sale. S-a studiat influența volumului de soluție din care se face reducerea, a acidității acesteia, a timpului de antrenare a vaporilor de mercur, a temperaturii, precum și a naturii soluției absorbante. Metoda de separare și determinare propusă este selectivă. Corectitudinea determinărilor a fost verificată aplicînd metoda adaosurilor. Sensibilitatea metodei este de 0,01 p.p.m.

The paper proposes a method for the separation and determination of the mercury from sodium hydroxide, brine and waste waters. The method is based on the reduction of the mercury to its elementary state and on its entrainment by an air current to an absorbing solution. In this solution the mercury is converted to $HgBr_4^{2-}$ and determined by measuring its absorbance. The paper studies the influence of the volume of the solution out of which the reduction is done, the influence of the solution acidity, of the entrainment time of the mercury vapours, of the temperature and of the absorbing solution nature. The proposed determination and separation method is selective. The validity of the determinations was verified by the addition method. The sensitivity of the method is of 0.01 ppm.

Предлагается метод выделения и определения ртути из гидроокиси натрия, рассола и остаточных вод, основанный на восстановлении ртути в элементарное состояние и его захватывании потоком воздуха в абсорбирующем растворе. В этом растворе ртуть превращена в $Hg\ Br_4^{2-}$ и определяется за счёт измерения его поглощающей способности. Было исследовано влияние объёма раствора, в котором осуществляется восстановление, его кислотности, периода увлечения ртутных паров, температуры, а также природы абсорбирующего раствора. Предложенный метод выделения и определения является селективным. Точность определений была проверена при помощью метода добавок. Чувствительность метода составляет 0,01 ppm.

La fabricarea hidroxidului de sodiu folosind celule electrolitice cu catod de mercur, o parte din mercur contaminează saramura, hidroxidul de sodiu, clorul și hidrogenul obținuți, precum și apele reziduale rezultate din procesul respectiv.

În hidroxidul de sodiu, saramură și apele reziduale, mercurul se poate găsi în stare elementară și sub formă de săruri ale ionilor Hg_2^{2+} și Hg^{2+}, aceasta în funcție de potențialul redox al sistemului respectiv. De remarcat că mercurul în stare elementară are o solubilitate destul de mare în apă, de ordinul 0,06 p.p.m. la temperatura ambiantă [1, 2]. De asemenea, diferitele specii sub forma cărora se găsește mercurul pot fi prezente în stare dizolvată, în suspensie sau adsorbite pe suprafața unor particule din soluție.

Pentru determinarea conținutului de mercur în tipurile de probe prezentate, este necesar ca mercurul să fie convertit într-o anumită specie sub formă căreia să fie separat și determinat.

Într-o primă categorie importantă de metode de analiză, mercurul este trecut la Hg^{2+}, care poate fi separat prin extracție cu reactivi organici ca de exemplu: ditizona [3, 4], verdele lui Bindschedler [5], compuși diazoamino [6], 6-fenil-2,3-dihidro-astriazin-3-tiona [7] etc. După extracție, mercurul este determinat spectrofotometric. Aceste metode de dozare sînt sensibile și suficient de selective pentru a fi aplicate la analiza hidroxidului de sodiu, a saramurii sau a apelor uzate, însă prezintă inconvenientul că sînt destul de laborioase, unii reactivi și complecși formați cu mercurul sînt instabili, condi-

Dr. chim. ANDREI F. DANEȚ și chim. TEODORINA CUCIUREANU
Universitatea — București. Facultatea de Chimie.

ţiile de lucru trebuie controlate cu mare atenţie şi mercurul adsorbit pe suspensii este extras numai parţial.

Într-o a doua categorie de metode de analiză, mercurul din probele de analizat este redus la stare elementară şi este antrenat cu un curent de aer. Mercurul, astfel separat, este determinat prin spectrofotometrie de absorbţie atomică fără flacără [8—10]. Metoda prezintă o sensibilitate ridicată şi poate fi aplicată la dozarea mercurului dintr-o varietate de tipuri de probe, fiind cea mai utilizată metodă de determinare a acestui element [11]. Necesită însă un spectrofotometru de absorbţie atomică prevăzut cu o lampă cu catod cavitar de mercur, care este destul de scump.

Într-o a treia categorie importantă de metode de analiză, mercurul este separat din probele de analizat prin calcinarea acestora, reţinerea vaporilor de mercur rezultaţi pe un adsorbant, ca de exemplu aur [12, 13], argint [14], cărbune activ [15] etc., fiind apoi desorbit şi determinat prin absorbţie atomică.

În cele ce urmează se prezintă o metodă de separare a mercurului din proba de analizat, bazată pe reducerea acestuia la stare elementară, urmată de antrenarea vaporilor de mercur cu un curent de aer într-o soluţie absorbantă. În soluţia absorbantă, mercurul este convertit la complexul $HgBr_4^{2-}$ şi este apoi determinat prin măsurarea absorbanţei acestuia.

Partea experimentală

Reactivi şi aparate

— soluţie etalon de Hg(II) cu titrul de 1,000mg/ml, obţinută prin dizolvarea cantităţii necesare de clorură mercurică în apă distilată;

— soluţie de lucru cu titrul de 10 μg/Hg(II)/ml, obţinută prin diluarea soluţiei etalon cu apă distilată. Soluţia de lucru se prepară zilnic;

— soluţie de $SnCl_2$ 10% în HCl 2 M. Se prepară prin dizolvarea cantităţii necesare de $SnCl_2 \cdot 2\ H_2O$ în HCl 1/1 (în volume) la cald, urmată de diluarea cu apă distilată. Soluţia trebuie să fie preparată proaspăt. Apariţia unei opalescenţe impune înlocuirea ei;

— soluţii de H_2SO_4 de concentraţii 18N, 12N, 8N în apă distilată;

— soluţia absorbantă bromurantă ce conţine $KBrO_3$ 0,01%, KBr 0,04% şi HCl 0,7%. Se prepară prin dizolvarea cantităţilor corespunzătoare de KBr şi $KBrO_2$ în apă distilată şi adăugarea ulterioară a cantităţii corespunzătoare de HCl;

— soluţie de $KBrO_3$ 0,40% şi NaBr 1,6% în apă distilată;

— soluţie absorbantă ce conţine H_2SO_4 10% şi $KMnO_4$ 1,5% în apă distilată;

— soluţie de $NH_2OH \cdot HCl$ 10% în apă distilată;

— soluţie de $K_2Cr_2O_7$ 1% în apă distilată.

Spectrele de absorbţie se trasează cu spectrofotometrul Specord UV-VIS.

Modul de lucru

În figura 1 este prezentată schema instalaţiei folosite la separarea mercurului prin reducerea sa la stare elementară şi antrenarea mercurului rezultat cu un curent de aer într-o soluţie absorbantă. Curentul de aer furnizat de pompa *1* trece prin debitmetrul *2* şi, de aici, este trimis într-un vas *3*, unde are loc purificarea de mercurul existent în aerul atmosferic, prin reţinerea lui într-o soluţie 1,5% $KMnO_4$. Cu ajutorul robinetului cu trei căi *7*, curentul de aer este trimis fie în atmosferă, fie în vasul *4*, unde poate fi barbotat prin soluţia de analizat. În vasul *4*, peste proba de analizat, se introduc 5 ml soluţie reducătoare de $SnCl_2$. Cînd se introduc soluţia reducătoare, aerul nu trebuie să circule prin vasul *4*, fiind dirijat cu ajutorul robinetului *7* spre exterior. Soluţia reducătoare se introduce rapid, astupînd apoi cît mai repede vasul. Robinetul *8* fiind deschis, se dirijează cu ajutorul robinetului *7* curentul de aer prin vasul de reducere *4*, care antrenează vaporii de mercur în vasul *5* ce conţine soluţia absorbantă bromurantă. După antrenarea vaporilor de mercur, soluţia absorbantă este prinsă în balonul cotat *6* prin deschiderea robinetului 9. Se spală cu apă distilată vasul de reţinere *5*, iar lichidul se colectează, de asemenea, în balonul *6*. Se introduc în balonul cotat 0,1 ml soluţie clorhidrat de hidroxilamină, care are rolul de a reduce bromul rămas în exces. Se adaugă apoi 5 ml soluţie de NaBr 4 N şi se aduce la semn cu apă distilată. Ionii de bromură transformă cantitativ ionii Hg^{2+} în ioni $HgBr_4^{2-}$. S-a lucrat cu vase în care se face reducerea mercurului *4*, cu frită şi fără frită. Utilizarea fritei nu modifică apreciabil viteza de antrenare a mercurului. De asemenea, s-a dovedit că nu este necesară utilizarea fritei nici în vasul *5* pentru o reţinere practic cantitativă a mercurului. Curentul de aer ce antrenează vaporii de mercur poate fi barbotat direct în balonul cotat *6* ce conţine soluţia absorbantă, printr-un tub de sticlă cu diametrul interior de 1—1,5 mm. S-a lucrat în general cu un balon cotat *6* cu volumul de 25 ml. Vasul de reducere a mercurului, *4*, trebuie să aibă un volum de 50—250 ml, în funcţie de volumul probei care se ia în analiză. Este indicat ca proba de analizat să aibă un volum de aproximativ 75% din volumul vasului.

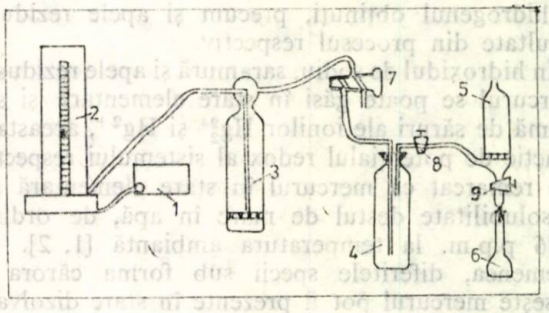


Fig. 1. Schema instalaţiei folosite pentru separarea mercurului

1 — pompă; *2* — debitmetru; *3* — vas de purificare a aerului; *4* — vas dn reducere a mercurului; *5* — vas de reţinere a vaporilor de mercur; *6* — balon cotat; *7*, *8*, *9* — robinete

Rezultate şi discuţii

În figura 2 se prezintă spectrele de absorbţie ale unor soluţii ce conţin diferite cantităţi de mercur în bromură de potasiu 0,8M [16].

Din figura 2 se poate constata că ionii $HgBr_4^{2-}$ prezintă un maxim de absorbţie la 250 nm. Absorbanţa datorită ionului Br^- este mică la această lungime de undă. Există o dependenţă liniară între absorbanţele soluţiilor şi concentraţiile lor în mercur, absorbtivitatea molară fiind de $3{,}51 \cdot 10^{41}$ $mol^{-1}cm^{-1}$.

Ionul de Br^- formează cu ionul Hg^{2+} complecşi de tipul $HgBr_n^{2-n}$ cu următoarele constante de stabilitate [17]: $K_{HgBr^-} = 9{,}05$; $K_{HgBr_2} = 17{,}32$; $K_{HgBr_3^-} = 19{,}74$ şi $K_{HgBr_4^{2-}} = 21{,}00$. La un exces de ioni Br^- (0,8 M Br^-) se formează, practic cantitativ, specia $HgBr_4^{2-}$.

Pentru găsirea condiţiilor optime de separare a mercurului din probele de analizat şi reţinerea lui în soluţia absorbantă, au fost studiaţi mai mulţi parametri.

Influenţa timpului de antrenare a mercurului din proba de analizat. S-au preparat o serie de probe, conţinînd aceeaşi cantitate de mercur, 30 μg în 200 ml soluţie. S-a lucrat cu timpi de antrenare de 10, 20, 30 şi 40 min. În figura 3 se prezintă variaţia absorbanţei soluţiilor în care s-a absorbit mercurul, în funcţie de timpul de antrenare al acestuia din soluţia iniţială. Determinările s-au făcut faţă de o probă de comparaţie, pregătită la fel cu probele de analizat, în care nu s-a introdus mercur. Din figură se poate constata că în 30 min are loc o antrenare practic completă a mercurului. Temperatura soluţiei în care s-a făcut reducerea mercurului a fost de 25°C.

Debitul de aer a fost de 50—60 l/h.

Influenţa volumului de soluţie din care se face reducerea asupra eficienţei separării mercurului. S-au preparat probe conţinînd volume totale de soluţie din care se face reducerea mercurului de 25, 50, 100, 200 şi 600 ml. Toate probele au conţinut 20 μg mercur. Antrenarea vaporilor de mercur cu aer s-a făcut timp de 30 min. S-a constatat că un volum total de 100 sau chiar 200 ml este favorabil separării totale a mercurului. Un volum mai mare poate duce la pierderi de mercur datorită neantrenării totale a acestuia. Pentru volume mai mari de soluţie din care se face antrenarea mercurului, este necesară prelungirea timpului de barbotare a aerului la peste 30 min. S-a constatat că, pentru o separare cantitativă a mercurului, este indicat ca volumul probei să fie de 100—200 ml sau mai mic. În aceste condiţii, are loc o antrenare cantitativă a mercurului în 30 min., la un debit al aerului, de 50—60 l/h. Micşorarea volumului de soluţie din care se face antrenarea mercurului duce la o scădere apreciabilă a timpului în care antrenarea se face cantitativ.

Influenţa aciditătii soluţiei din care se face reducerea mercurului asupra separării. S-a lucrat cu o aciditate a soluţiei din care se face reducerea mercurului de 0,70, 0,45 şi 0,35 N acid sulfuric. S-au obţinut

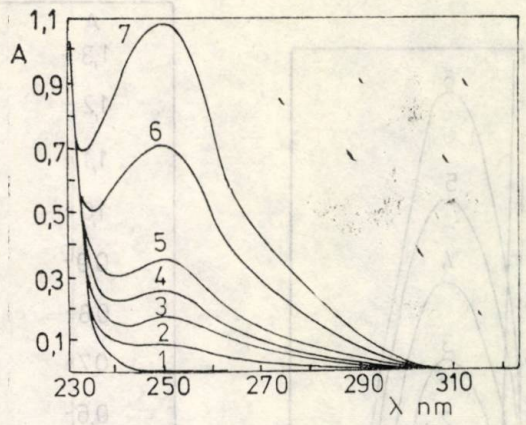


Fig. 2. Spectrele de absorbţie ale unor soluţii 0,8 M bromură de potasiu ce conţin următoarele cantităţi de mercur (II): *1*—0; *2*—1; *3*—2; *4*—3; *5*—4; *6*—8; *7*—12 μg Hg/ml. Celule de 0,5 cm.

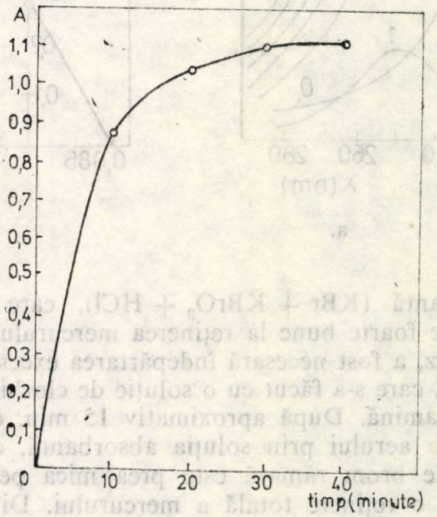


Fig. 3. Dependenţa absorbanţei, în funcţie de timpul de antrenare a vaporilor de mercur în soluţia în care are loc reţinerea mercurului

rezultate practic identice pentru cele trei concentraţii de H_2SO_4. În continuare, s-a lucrat cu H_2SO_4 0,45 N. Concentraţia de acid sulfuric are o mică influenţă asupra reducerii mercurului. Este însă necesar ca reducerea să se facă în mediu acid pentru a evita hidroliza staniului, mercurul fiind foarte uşor adsorbit pe suspensiile din soluţie.

Influenţa naturii soluţiei absorbante şi a timpului de barbotare asupra reţinerii vaporilor de mercur. S-a folosit, ca soluţie absorbantă, o soluţie de 1,5% $KMnO_4$ în 10% H_2SO_4 care reţine cantitativ vaporii de mercur. Deoarece ionul permanganat, prin caracterul său puternic oxidant, trece ionul bromură la brom elementar, a fost necesară descompunerea excesului cu o soluţie de clorhidrat de hidroxilamină. Folosind, însă, această soluţie absorbantă, sînt necesare cantităţi mari de reactivi care se introduc în mediul de reacţie, care pot da naştere la interferenţe fie ca atare, fie datorită impurităţilor pe care le conţin. Din acest motiv, s-a preferat să se lucreze cu o soluţie absorbantă

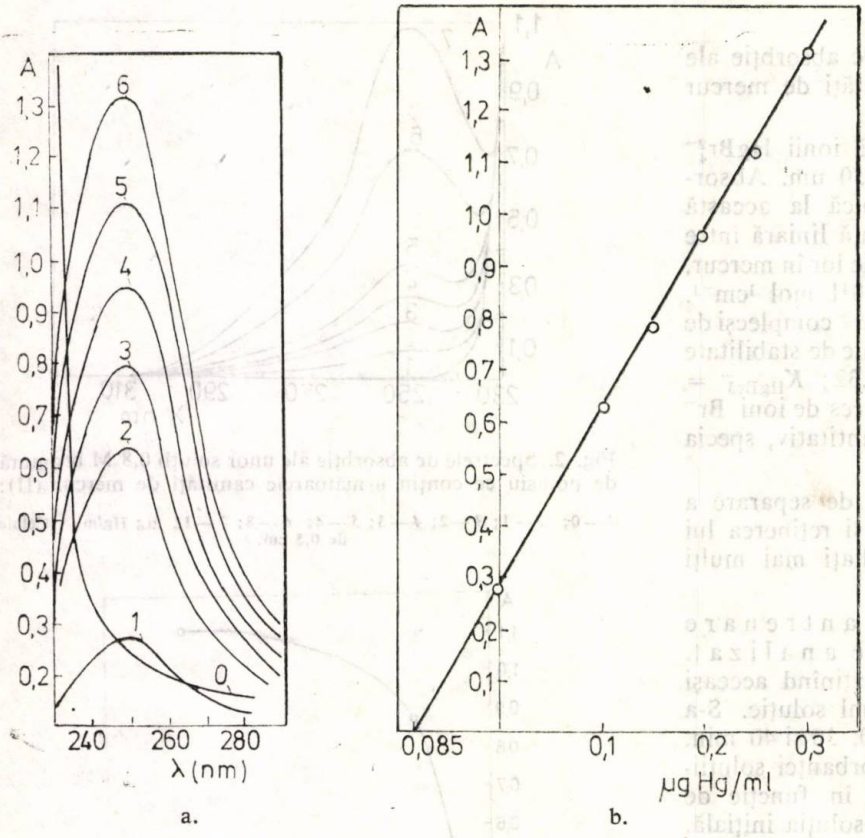


Fig. 4.
a. Spectrele de absorbţie ale unor soluţii în care s-a făcut absorbţia vaporilor de mercur pentru:
1 — 100 ml apă reziduală; *2*—*6* — 100 ml apă reziduală în care s-au introdus 10, 15, 20, 25, 30 μg Hg^{2+};
b. Reprezentarea absorbanţelor soluţiilor de analizat, la 250 nm, în funcţie de concentraţia de mercur din probele în care s-a făcut reducerea mercurului. Celule de cm.

bromurantă ($KBr + KBrO_3 + HCl$), care a dat rezultate foarte bune la reţinerea mercurului. Şi în acest caz, a fost necesară îndepărtarea excesului de oxidant, care s-a făcut cu o soluţie de clorhidrat de hidroxilamină. După aproximativ 15 min. de barbotare a aerului prin soluţia absorbantă, concentraţia de brom rămasă este prea mică pentru a permite o reţinere totală a mercurului. Din acest motiv, pentru un timp de barbotare mai mare de 10 min, bromul a fost regenerat în soluţia absorbantă prin introducerea a 0,25 ml de soluţie ce conţine 0,44% $KBrO_3$ şi 1,6% NaBr şi care, reacţionînd cu acidul clorhidric prezent în soluţie, generează brom.

Influenţa temperaturii. În intervalul 0—40°C, temperatura are o mică influenţă asupra coeficientului de distribuţie a vaporilor de mercur între faza apoasă şi aer, acesta crescînd, însă, apreciabil, la temperaturi mai mari [18]. Din acest motiv, temperatura soluţiei din care se face antrenarea vaporilor de mercur influenţează într-o măsură redusă randamentul de separare al acestuia în intervalul 0—40°C. Lucrîndu-se la temperaturi ale soluţiei de ordinul 60°C, viteza de antrenare a vaporilor de mercur creşte apreciabil, iar timpul pentru o antrenare cantitativă a mercurului se reduce la jumătate.

În figura 4 se prezintă rezultatele obţinute la analiza unei probe de apă reziduală cu conţinut mic de mercur, aplicînd metoda adaosurilor.

S-a procedat ca la modul de lucru dat. Volumul de probă luat pentru analiză a fost de 100 ml. În apa reziduală s-a determinat o concentraţie de 0,085 p.p.m. mercur.

În tabelul 1 se prezintă rezultatele obţinute la analiza a trei tipuri de ape reziduale (probele 1, 2, 3) a unei soluţii concentrate de hidroxid de sodiu (proba 4) şi a unei probe de saramură (proba 5). Proba 4 a fost mai întîi neutralizată cu o soluţie de acid clorhidric 1/3 (în volume).

S-a lucrat cu un volum total al probei de 25 ml. Reducerea s-a făcut cu 2 ml soluţie de clorură stanoasă, antrenarea vaporilor de mercur efectuîndu-se timp de 10 min. Ceilalţi parametri de lucru au fost identici cu cei prezentaţi la modul de lucru dat. Rezultatele obţinute au fost verificate, aplicînd metoda adaosurilor. În figura 5 se prezintă valorile absorbanţelor măsurate pentru soluţiile în care s-a făcut absorbţia mercurului, în funcţie de cantitatea de mercur (soluţie etalon) întrodusă în probele analizate.

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE OBŢINUTE LA DETERMINAREA MERCURULUI DIN APE REZIDUALE, SOLUŢIE DE HIDROXID DE SODIU ŞI SARAMURĂ

Nr. crt.	Proba	250 nm 5 cm	μg Hg	Concentraţia de Hg, μg/ml
1	2 ml proba 1	0,316	8,6	4,3
2	2 ml proba 2	0,525	14,8	7,4
3	2 ml proba 3	0,420	12,0	6,0
4	6 ml proba 4	0,055	1,4	0,23
5	10 ml proba 5	0,345	9,6	0,96

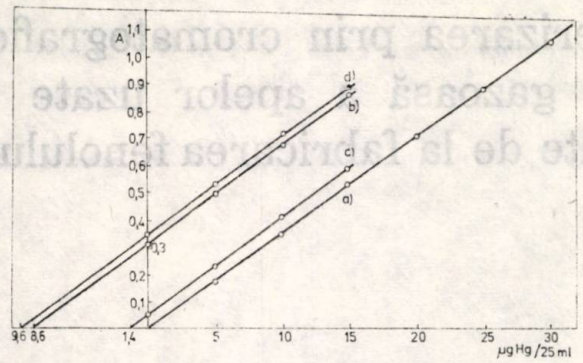


Fig. 5. Curba de calibrare (*a*). Verificarea rezultatelor prin metoda adaosurilor pentru: proba 1 (*b*), proba 4 (*c*) şi proba 5 (*d*).

Concluzii

Separarea mercurului prin reducere la stare elementară şi antrenarea cu un curent de aer a vaporilor formaţi este foarte selectivă [19, 20]. Nu interferă chiar la concentraţii de ordinul a zeci de grame pe litru de ioni ai metalelor alcaline şi alcalino-pământoase. De asemenea, nu interferă Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) Fe(II, III), precum şi numeroşi alţi ioni, ce se pot găsi în ape reziduale, la concentraţii de ordinul grame/litru. Elementele care interferă chiar la concentraţii mici (mg/litru) sînt Pt(IV), Au(III) şi Ag(I), care, în condiţiile modului de lucru dat, sînt reduşi la stare elementară şi absorb mercurul. De asemenea, interferă arsenul, seleniul şi telurul la concentraţii de ordinul zeci de mg/litru [20]. Elementele interferente nu se găsesc, de obicei sau se găsesc la concentraţii foarte mici în apele reziduale, saramură sau hidroxid de sodiu şi, din acest motiv, se poate considera că metoda de analiză propusă poate fi aplicată fără interferenţe. Pentru a verifica existenţa unor efecte de matrice, s-a aplicat metoda adaosurilor. S-a putut constata astfel, că rezultatele obţinute la separarea şi determinarea mercurului din probele de analizat nu sînt influenţate de matricea chimică a probelor. Metoda este suficient de sensibilă, mercurul putînd fi determinat la concentraţii minime de ordinul 0,01 p.p.m., în apele reziduale. Aparatura folosită este simplă şi se găseşte în majoritatea laboratoarelor de chimie analitică.

Bibliografie

1. GLEW, D. N. şi HAMES, D. A., Can. J. Chem., **49**, 1971, p. 3114.
2. BALTISBERGER, R. J., HILDEBRAND, S. A., GRIEBLE, D.şi BALLINTINE, T. A., Anal. Chim. Act, **111**, 1979, p. 111.
3. ELLY, C. T., J. Water Pollut. Control Fed., **45**, 1973, p. 940.
4. LITMAN, R., WILLIAMS, E. T. şi FINSTON, H. L., Analyt. Chem. **49**, 1977, p. 983.
5. TSUBOUCHI, M., Analyt. Chem., **42**, 1970, p. 1 087.
6. POPA, G., POPESCU, M. şi DĂNEŢ, A. F., Rev. Roum. Chim., **25**, 1980, p. 1 427.
7. MAGSOUNDI, R. şi SHANISA, F., Analyt. Chem., **47**, 1975, p. 550.
8. NATCH. W. R. şi OTT, W. L., Analyt. Chem., **40**, 1968, p. 2 085.
9. WELZ, B. şi SCHUBERT-JACOBS, M., Fresenius Z. Anal. Chem., **331**, 1988, p. 324.
10. LUCA, C., DĂNEŢ, A. F. şi RADU, C., Rev. Chim., (Bucureşti), **36**, 1985, p. 856.
11. LUCA, C., TĂNASE, I., DĂNEŢ, A. F. şi IONECI, I., Rev. Analyt. Chem., **9**, 1987, p. 1.
12. FITZGERALD, W. F. şi GILL, G. A., Analyt. Chem., **51**, 1979, p. 1 714.
13. DĂNEŢ, A. F., TĂRĂBÎC, M., LUCA, C., DĂSCĂLESCU, E., MAGEARU, V., DIACONESCU, V. şi SĂRĂCHIE, V., Brevet RO: nr. 79405, 1982.
14. TAYLOR, M., Analyst, **108**, 1983, p. 265.
15. WILLISTON, S. H., Brevet S.U.A., nr. 3281596, 1966.
16. DĂNEŢ, A. F. şi BĂRBUICĂ, A., Bul. Inst. Politeh. Bucureşti, **42**, 1980, p. 47.
17. * * * „Stability Constants of Metal-ion Complexes" comiled by SILLEN, L. G. şi MARTELL, A. E., Special Publication nr. 17, The Chemica Society, Londra, 1964.
18. KOIRTYOHANN, S. R. şi KHALLI, M., Analyt, Chem., **48**, 1976, p. 136.
19. BARTHA, A. şi IHRENYI, K., Analyt. Chim. Acta, **139**, 1982, p. 329.
20. SUDDENDORF, R. F., Analyt. Chem., 53, 1981, p. 2 234.

Intrat în redacţie: 23.III.1990

brevete

REACTOR PENTRU OBŢINEREA FORMIATULUI DE METIL

Brevet RO nr. 96 435

Invenţia se referă la un reactor pentru sinteza formiatului de metil, prin carbonilarea metanolului cu oxid de carbon, în prezenţa unui alcoxid alcalin sau alcalino-pământos, folosit drept catalizator.

Soluţia constructivă revendicată conduce la o funcţionare eficientă între o gamă largă de parametri de temperatură şi presiuni fără pericolul unor înfundări nedorite a reactorului cu sărurile formate în cursul procesului şi obţinerea unor randamente ridicate în produsul de reacţie dorit (formiat de metil) cu consumuri energetice scăzute.

Reactorul se pretează a fi aplicat la reacţii asemănătoare în fază lichidă la presiuni şi temperaturi ridicate.

Reactorul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

– este compact;

– permite o preluare eficientă a căldurii de reacţie ceea ce face posibilă operarea lui într-o gamă largă de parametri.

Cerere de brevet nr. 125 793
Data înregistrării: 11.12.86
Data publicării: 22.04.89
Int.Cl.[4]: B 01 J 19/26
C 07 C 67/37

Solicitant: ICPAO Mediaş, judeţul Sibiu
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu – Vîlcea

ALEXANDRA LĂZĂRESCU
ION COSTOV

Caracterizarea prin cromatografie în fază gazoasă a apelor uzate provenite de la fabricarea fenolului

C.Z.: 543.544:628.543:547.562.1

Sînt descrise rezultatele obținute în urma studiului întreprins pentru elaborarea unei metode gaz-cromatografice de separare și determinare cantitativă a acetonei, izopropilbenzenului, fenolului, acetofenonei, α-metilstirenului, metilfenilcarbinolului, dimetilfenilcarbinolului, o-sec-butilfenolului din apele reziduale rezultate de la fabricarea fenolilor. S-a utilizat o coloană de sticlă cu 8% SP-2340 depus pe Chromosorb W-AW-100/120 mesh, detector cu ionizare în flacără și regim programat de temperatură, în intervalul 70—170°C.

The paper describes the results of the studies done for the elaboration of a gas-chromatographic method for the separation and quantitative determination of the acetone, isopropyl-benzene, phenole, acetophenone, α-methyl-styrene, methyl-phenyl-carbinole, dimethyl-phenyl-carbinole, o-sec-buthl-phenol in waste waters from phenol manufacturing. A glass column with 8% SP-2340 deposited on Chromosorb W-AW-100/120 mesh, flame ionization detector and programmed temperature range of 70—170°C is used.

Описаны результаты, полученные в разработке газ-хроматографического метода выделения и количественного определения ацетона, изо-пропилбензола, фенола, ацетофенона, α-метилстирола, метилфенилкарбинола, диметилфенилкароинола, о-сек-бутилфенола из сточных вод от производства фенолов. Применяли стеклянную коллону с 8%SP—2340 —2340 нанесённый на Хромосорбе, W—AW—100/120 mesh, детектор ионизации в пламени и програмированный режим температуры в интервале 70—170 C.

Dezvoltarea fără precedent a tuturor ramurilor economiei naționale din etapa actuală impune și o serie de măsuri privind protecția mediului înconjurător de acțiunea nocivă a unor poluanți proveniți dintr-o serie de tehnologii. În acest context se înscriu și preocupările legate de epurarea apelor reziduale provenite din industria petrochimică, de la tehnologiile de fabricare a fenolilor.

Necesitatea caracterizării acestor ape a impus stabilirea unei metode de separare și de determinare cantitativă a unor impurificatori specifici, cum ar fi: fenolul, *o-sec*-butilfenolul, acetona, acetofenona, metilfenilcarbinolul, dimetilfenilcarbinolul, izopropilbenzenul și α-metilstirenul.

Datorită toxicității lor avansate, în special pentru flora și fauna acvatică, s-a impus asigurarea unei sensibilități ridicate, care să permită determinarea fiecărui component la nivelul limitelor stabilite de legislația în vigoare privind protecția calității apelor de suprafață.

Dintre tehnicile analitice indicate în datele din literatură, metodele gaz-cromatografice s-au dovedit a fi cele mai adecvate pentru separarea și determinarea cantitativă a unui amestec complex de compuși organici cu structuri apropiate.

Numeroase publicații prezintă o serie de rezultate privind separarea impurificatorilor menționați, însă din amestecuri mai puțin complexe, formate în general din 2—3 componenți.

Astfel, pentru separarea și determinarea gaz-cromatografică a unui amestec format din fenol și alchilfenoli s-au utilizat coloane cu 3% OV 225 depus pe Chromosorb W-AW-DMCS 80/100 mesh [1], OV 1 depus pe Gas Chrom Q [2], 5% XE — 60 pe Chezasorb [3], SP — 1000 pe Carbopack 80/100 mesh [4]. Se indică utilizarea ca faze staționare și a unor uleiuri siliconice de tipul SE-30, OV-101, DC-200, SF-94, jX Retc [5].

De asemenea, din soluții apoase, pentru determinări gaz-cromatografice s-au utilizat tehnici de derivatizare prin acetilare, după care separările s-au efectuat pe o coloană de 1,25 m × 4 mm, umplută cu 1% SP-1240 DA pe Supelcoport 100/120 mesh [6]. Pentru separarea și determinarea cantitativă a fenolului, acetonei, izopropilbenzenului, impurități prezente în fenolul obținut din cumen, s-a folosit o coloană de 1,8 m × 4 mm avînd ca fază staționară polietandioladipat [7].

Chim. ALEXANDRA LĂZĂRESCU și chim. ION COSTOV, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale — București.

În cazul separării gaz-cromatografice a acetofenonei s-au utilizat unele faze staţionare, ca, de exemplu sarea de sodiu a acidului dodecilbenzensulfonic [8], 15% polietilenglicol 1540 depus pe Chromosorb G [9], Tween 80 [10], Carbowax 6000, OV-1, OV-3 [11].

Metilfenilcarbinolul se poate analiza cantitativ cu o coloană cu lungimea de 2 m, umplută cu Carbowax, depus pe Parokhrom sau Celită 545 [12].

Pentru un amesctec format din metil- şi dimetilfenilcarbinol, acetonă, izopropilbenzen, acetofenonă şi metilstiren, separarea şi analiza gaz-cromatografică se pot efectua pe un amestec de polietilenglicol adipat şi polietilenglicol 6000, într-o coloană cu dimensiunile de 1 m × 3 min [13], iar pentru un amestec numai de acetonă şi dimetilfenilcarbinol se descrie folosirea, ca fază staţionară, a polietilenglicolului 1500 [14].

Determinarea gaz-cromatografică a acetonei s-a efectuat pe faze staţionare de tip polietilenglicol cu diferite mase moleculare [15—20].

Dat fiind caracterul complex al amestecului de impurificatori din apele reziduale cercetate, fazele staţionare indicate în literatură pentru compuşii fenolici nu au condus la rezultate satisfăcătoare.

În studiul întreprins autorii şi-au propus elaborarea unei metode pentru determinarea selectivă, cantitativă şi simultană a acetonei, izopropilbenzenului, α-metilstirenului, acetofenonei, metilfenilcarbinolului, dimetilfenilcarbinolului, fenolului şi *o-sec*-butilfenolului.

Partea experimentală

Separările s-au efectuat pe un gaz-cromatograf Carlo Erba tip Fractovap, prevăzut cu un detector cu ionizare în flacără de hidrogen, programator şi înregistrator Speedomax W — Leeds Northrup. Introducerea probelor s-a făcut cu ajutorul unei microseringi, cu capacitatea de 10 μl.

Bazaţi pe unele indicaţii din literatură, cît şi pe o serie de încercări orientative, au fost selectate trei faze staţionare de tip siliconic, şi anume: SP-1000, SP-2100 şi SP-2340, produse la firma SUPELCO — S.U.A.

SP-2100 are o polaritate redusă, iar din punct de vedere chimic este un polimer metilsiliconic. SP-1000 este o fază staţionară cu o polaritate medie, preparată din Carbowax 20 M şi un derivat al acidului tereftalic.

SP-2340 prezintă o polaritate ridicată, fiind, de fapt, un polimer cianosiliconic cu 75% grupări cianopropilice.

Constantele Mc. Reynolds pentru fiecare din aceste faze staţionare sînt prezentate în tabelul 1.

Testarea separată a fiecăreia dintre fazele staţionare menţionate în tabelul 1 nu a condus la rezultate mulţumitoare în cazul primelor două. Astfel, coloanele preparate cu fazele staţionare SP-2100 şi SP 1000 nu au permis diferenţierea netă a acetonei de izopropilbenzen şi a acetofenonei de dimetilfenilcarbinol, care eluează practic împreună.

Un alt dezavantaj în cazul acestor două faze staţionare îl constituie şi timpul redus de retenţie pentru acetonă şi izopropilbenzen, fapt care face imposibilă utilizarea unor eventuale tehnici de extracţie cu solvenţi selectivi, în vederea concentrării impurificatorilor din apele uzate în care aceştia se găsesc în concentraţii cu valori apropiate de cele ale limitelor de detecţie.

Temperaturile de fierbere ale componenţilor, precum şi timpii de eluţie realizaţi pentru cele trei faze staţionare, lucrînd în aceleaşi condiţii şi pe coloane de aceleaşi dimensiuni, sînt indicate în tabelul 2. Din datele înscrise în tabel, se constată că, în cazul fazelor staţionare SP-1000 şi SP-2100, timpii de retenţie sînt foarte apropiaţi între ei, fapt care are ca rezultat eluţia concomitentă a unor componenţi, în timp ce SP-2340 oferă posibilitatea separării distincte a tuturor impurificatorilor, indiferent de raportul de concentraţie în care se găsesc.

În figura 1 este reprezentată cromatograma obţinută cu o coloană de sticlă care conţine 8% SP-2340 depus pe Chromosorb W-AW 0,16—0,2 mm, indicîndu-se, totodată, şi ordinea de eluţie a componenţilor.

Condiţiile de lucru au fost următoarele:

— regim izoterm la 70°C timp de 3 min, după care s-a lucrat în regim programat cu o viteză de creştere a temperaturii de 10°/min, pînă la temperatura de 170°C, care s-a menţinut constantă timp de 5 min;

— debit de azot 25 ml/min;

— debit de aer 300 ml/min;

— viteza de înaintare a hîrtiei 12 inch/h.

Linearitatea de răspuns a detectorului pentru acetonă, acetofenonă, dimetilfenilcarbinol, metilfenilcarbinol, fenol şi o-*sec*-butilfenol a fost verificată

Tabelul 1

CONSTANTELE Mc REYNOLDS PENTRU FAZELE STAŢIONARE TESTATE

Nr. crt.	Denumirea fazei staţionare	*T*, °C min/max.	Constante Mc Reynolds					
			x	*y*	*z*	*u*	*s*	Σ
1	SP-2100	0/350	17	57	45	67	43	229
2	SP-1000	50/275	332	555	393	582	546	2 409
3	SP-2340	25/275	520	757	659	942	800	3 678

Notă:

$x = \Delta i$ benzen; $y = \Delta i$ *n*-butanol; $z = \Delta i$ 2-pentanona;
$u = \Delta i$ nitropropan; $s = \Delta i$ piridina

Tabelul 2

TEMPERATURILE DE FIERBERE ŞI TIMPII DE ELUŢIE REALIZAŢI PE FAZELE STAŢIONARE TESTATE PENTRU FIECARE COMPONENT DIN SOLUŢIA-ETALON

Nr. crt.	Component	Temp. de fierbere, °C	Timp de reţinere pe coloană, s		
			SP-1000	SP-2100	Sp-2340
1	Acetona	56	50	50	50
2	Izopropilbenzen	152,5	65	65	270
3	α-Metilstiren	163/752mm	400	390	500
4	Acetofenonă	202	870	900	920
5	Dimetilfenilcarbinol	215	870	920	760
6	Metilfenilcarbinol	204	1 000	1 005	1 035
7	Fenol	182,2	1 200	1 200	1 260
8	*o-sec*-Butilfenol	237	1 380	1 400	1 400

pe soluţii-etalon din fiecare impurificator în intervalul de concentraţii de 0,01—1 g/l, iar pentru izopropilbenzen şi α-metilstiren, în intervalul 0,01—0,2 g/l, obţinîndu-se o bună proporţionalitate.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în figura 2 şi, respectiv, 3.

Pentru etalonare s-a utilizat metoda standardului extern.

Aria corespunzătoare fiecărui component de concentraţie cunoscută s-a obţinut ca medie a cinci determinări efectuate în paralel, aşa cum se ilustrează în tabelul 3, în care se prezintă prelucrarea statistică [21, 22] a datelor experimentale obţinute pe o soluţie-etalon preparată din reactivi de puritate analitică.

Ariile componenţilor din probele de analizat s-au corectat cu factorii de răspuns obţinuţi pe amestecul-etalon.

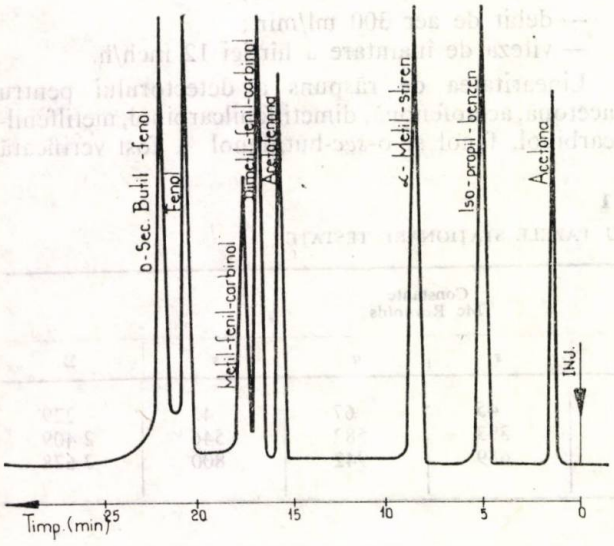


Fig. 1. Cromatograma soluţiei-etalon.

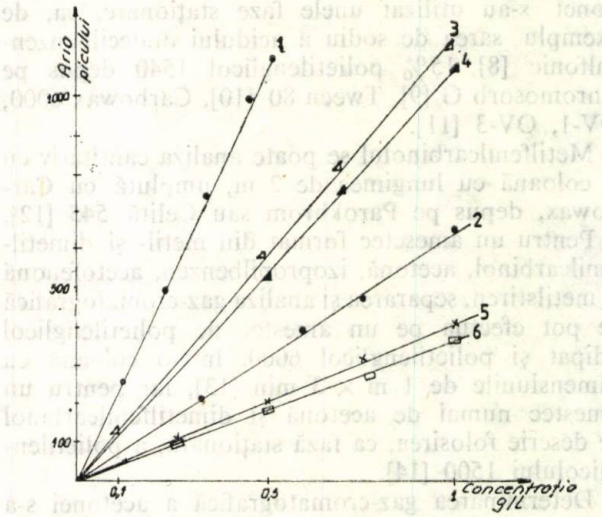


Fig. 2. Linearitatea de răspuns a detectorului pentru: acetonă *(1)* acetofenonă, *(2)* dimetilfenilcarbinol, *(3)* metilfenilcarbinol *(4)*/ fenol *(5)* şi *o-sec*-butilfenol, *(6)* în intervalul de concentraţii 0,01—1 g/l.

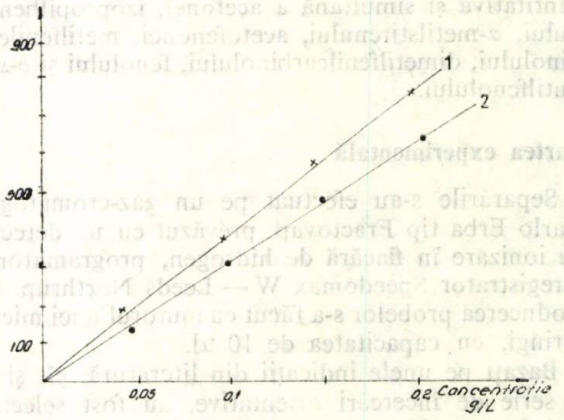


Fig. 3. Linearitatea de răspuns a detectorului pentru: 'zopropilbenzen; *(1)* şi α—metistiren; *(2)* în intervalul de concentraţii 0,01—0,2g/l

Din tabelul 3 se constată că valorile regăsite sînt apropiate faţă de cele introduse, rezultatele sînt reproductibile, erorile relative sînt în limitele admise pentru determinările gaz-cromatografice, dispersia este mică, iar abaterea-standard nu depăşeşte valoarea de 1%.

Date fiind caracteristicile probelor analizate, nu au fost necesare operaţii preliminare de concentrare, prelucrarea probelor rezumîndu-se doar la corectarea *p*H-ului, eventuala îndepărtare a substanţelor în suspensie etc.

După eluţia componenţilor din probă, temperatura termostatului a fost ridicată la 225°C şi menţinută timp de 30 min, pentru purjarea coloanei cromatografice.

Tabelul 3

CALCULUL STATISTIC AL ERORILOR DE MĂSURARE PE SOLUȚII-ETALON

Nr. crt.		Introdus, mg/l	Regasit, mgl/	$\bar{x} = x + \frac{\sum n'_i x'_i}{N} \cdot \frac{1}{L}$	Er, %	$S^2 = \frac{\left[\sum n (xi)^2 - \frac{(\sum n'_i x'_i)^2}{N}\right] \cdot \frac{1}{l^2}}{N-1}$	$S = \sqrt{s^2}$
1	Acetona	500	501,7 487,2 494,1 503,2 504,6	499,82	0,34 −2,56 −1,18 0,64 0,92	0,54	0,73
2	Izopropilbenzen	42	37,7 39,1 45,6 43,9 40,1	41,93	−10,24 −6,9 8,57 4,52 −4,52	0,11	0,33
3	α-Metilstiren	60	64,9 57,1 56,4 62,1 55,3	59,92	8,17 −4,83 6 3,5 −7,83	0,17	0,41
4	Acetofenonă	125	124,1 122,2 128,5 127,2 127,9	125,16	−0,72 −2,24 2,8 1,76 2,32	0,08	0,28
5	Metilfenilcarbinol	125	128,7 120,1 122,8 121,3 122,1	124,8	2,96 −3,92 −1,76 −2,96 −2,32	0,14	0,38
6	Dimetilfenilcarbinol	125	123,3 123,8 128,5 122,6 123,3	124,91	−2,16 −1,2 2,8 −1,9 −1,3	0,06	0,25
7	Fenol	450	444,1 447,2 456,5 445,1 442,1	449,7	−1,3 −0,62 1,44 −1,1 −1,76	0,31	0,56
8	*o*-sec.-Butilfenol	50	47,8 55,2 52,6 53,1 46,2	50,1	−4,4 10,4 5,2 6,2 7,6	0,14	0,38

Concluzii

În urma studiului întreprins s-a pus la punct o metodă de separare şi determinare prin cromatografie în fază gazoasă a acetonei izopropil-benzenului, α-metilstirenului, acetofenonei, dimetilfenilcarbinolului, metilfenilcarbinolului, fenolului şi a *sec*-butilfenolului din ape reziduale.

În acest scop s-au utilizat o coloană de sticlă cu 8% SP-2340, depus pe Chromosorb W-AW 0,16—0,2 mm, şi un detector cu ionizare în flacără, a cărui linearitate de răspuns a fost verificată pe un interval de concentraţii cuprins între 0,01 şi 1 g/l.

Rezultatele obţinute în urma prelucrării statistice a datelor experimentale atestă precizia, reproductibilitatea şi acurateţea metodei de separare a unui amestec complex de compuşi cu structuri apropiate.

Metoda este simplă, rapidă şi cu largă aplicabilitate, în special, în domeniul caracterizării şi controlului calităţii apelor uzate.

Bibliografie

1. YANG, X., Huaxue Shijie, nr. 23, 1984, p. 360; Chem Abstr. 100, 1984, 114305 s
2. WITTMANN, S., DECSY, Z., REGENSPERGER, S. şi PUDNER, E., Anal. Chem. **56**, 1984, p. 989.
3. BELOV, P. S., KORENEV, K. D., YAKOVLEV, V. B. şi GULYAEV, I. A., Neftepererab., Neftekhim, **6**, 1982, p. 371.
4. HOSHIKA, Y. şi MULTO, G., J. Chromatogr. **157**, 1978, p. 277.
5. GROB, R. L., Modern Practice of Gas Chromatography", Ed. Y. Wiley and Sons, New York, 1977, p. 141.
6. COUTTS, R. T., HARGESHEIMER, E. E. şi PASUTTO, F., J. Chromatogr, 1979, p. 291.
7. PAPAZOVA, D. şi LYUTSKANOVA, R., Khim. Ind, **49**, 1977, p. 443; Anal. Abstr, **34**, 1978, 5 C 29
8. DABROWSKA, A., Brevet Polonia 104865, 1979. Chem. Abstr. **95**, 1981, 90571 a
9. LEKOVA, K., POPOVA, N., PETROVA, W., TAKEVA, S. şi DJANKOVA, N., Fresenius, Z., Anal., Chem. **298**, 1979, p. 411
10. ZEMTSOVA, O. V., ANDRUSENKO, N. M., şi GRAZHDAN, M. S., Khim. Prom.-st., Ser. Metody Anal, Kontrolya Kach. Prod. Khim, Prom. **12**, 1980, p. 10.
11. HABBOUSH, A şi NASSORY. N., Iraqi, J. Sci., **22**, 1981, p. 353, Chem. Abstr. **97**, 1982, 103657 b
12. AGAEVA, E. A., MAMEDYAROV, G. M., SADYKHOVA, S. M., PETROVA, Z. G., VECHKHAIZER, I. V. şi DOSTIZADE, E. A. Azerb. Khim, Zh, **1**, 1980, p. 78, Chem. Abstr. **94**, 1981, 131684 q
13. DUBROVINA, V. A., LEVSHTEIN V. A., STRUCHKOVA, L. G. şi TSIRENOVA, E. I., Metody Kontroly Proizvod. Khim. Prom. **9**, 1977, p. 18.
14. RUDENKO, B. A., KUCHEROV, V. F., POTAPOVA, L. G. şi SHEKHTMAN, R. I., Neftekhimiya, **9**, 1969, p. 137.
15. KVALEKSEEVA, I., Neftekhimiya, **7**, 1967, p. 900.
16. LUCCHESI, A. şi GIORGINI, M., Chim. Ind. **51**, 1969, p. 289.
17. ZALINYAN, V. P., KIRAKOSYAN, M. A., AIRAPETYAN, A. N. şi OVSEPYAN, K. A. Khim. Volonka, **2**, 1969, p. 71, Chem. Abstr. **71**, 1969, 27296 d.
18. BONIFORTI, E. B. şi PALLESCHI, M., Boll. Lab. Chim. Prov., **18**, 1967, p. 851, Chem. Abstr. **69**, 1968, 16047 f.
19. KOROLEVA, E. B. SAKHAROVA, L. V., KONRASHEVA, A. L. şi SEVRYUGOV, L. B., Gig. Sanit. **11**, 1979, p. 67.
20. SELIVOKHIN, P. şi IGUNNOVA, V. S., Kozh, Obuvn, Prom. **5**, 1983, p. 45, Chem. Abstr. **99**, 1983, 98533 t.
21. CEAUSESCU, D., „Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982, p. 90.
22. * * * STAS 2872—74. Erori de măsurare.

Intrat în redacţie: 21.VI.1989

ELENA MARIA PICĂ
LADISLAU KÉKEDY

Studiu cronopotenţiometric al reducerii oxigenului pe electrod de aur

C.Z: 66.094.1:546.21:543.257.1

Se prezintă un studiu cronopotenţiometric, amperostatic, calitativ şi cantitativ al reacţiei de reducere a oxigenului pe electrod de aur în soluţii de KCl 1M şi KCl 1M+KOH 0,01M. Electrodului de aur i s-a aplicat şi un tratament oxidativ chimic în HNO_3 concentrat şi electrochimic anodic în H_2SO_4 1M, cu scopul creşterii influenţei stării suprafeţei asupra reacţiei de reducere, în soluţie de KCl 1M.

This paper presents a qualitative and quantitative amperostatic chronopotentiometric study of the oxygen reduction reaction on a gold electrode, in KCl 1M and KCl 1M + KOH 0.01 M solutions. The gold electrode was subjected to an oxidative chemical treatment in concentrated HNO_3 and to an electrochemical anodic preatreatment in 1M H_2SO_4, aiming to investigate the effect of the surface condition on the reduction reaction in 1M KCl solution.

Описано хронопотенциометрическое, амперостатическое качественное и количественное изучение реакции восстановления кислорода на золотом электроде в растворах 1M KCl и 1M KCl + 0,01M KOH. Золотой электрод был подвергнут и окислительной химической обработке в концентрированной HNO_3 и анодной электрохимической обработке в 1M H_2SO_4 с целью определения влияния состояния поверхности на реакцию восстановления в 1M растворе KCl.

În soluţii apoase aurul este indicat pentru utilizarea ca electrod în studiul procesului de reducere electrochimică a oxigenului [1]. Pe suprafaţa acestuia se formează filme de oxizi [2]; aurul este mai electropozitiv decît platina [3].

Reducerea electrochimică a oxigenului pe aur se desfăşoară în două etape, deoarece suprafaţa electrodului prezintă slabe proprietăţi catalitice pentru descompunerea apei oxigenate formate ca intermediar, iar supratensiunea oxigenului este mai mică decît pe platină sau argint [1].

Pe electrod de aur reacţia a fost studiată prin metode voltametrice [1, 4—9] şi cronopotenţiometrice [10, 11].

Studiile cronopotenţiometrice prezentate de Evans şi Lingane [11] au fost efectuate în soluţii acide şi alcaline, pe electrozi de aur, iniţial oxidaţi anodic pînă la degajarea oxigenului şi formarea unui film de oxid pe suprafaţă şi apoi polarizaţi catodic. Autorii au arătat că primul palier al cronopotenţiogramei corespunde reducerii oxigenului la apă oxigenată, iar al doilea palier, reducerii apei oxigenate la apă. Cronopotenţiogramele înregistrate la diferite intervale de timp după efectuarea pretratamentului electrozilor prezintă o creştere a primului timp de tranziţie. Aceasta corespunde unui efect de activitate a suprafeţei electrodului şi, respectiv, unui număr de electroni *n* mai mare decît doi. Pe cronopotenţiogramele înregistrate după prima cronopotenţiogramă fără repetarea pretratamentului, odată cu creşterea timpului dintre înregistrări, scade primul timp de tranziţie. În acelaşi timp potenţialul de reducere se deplasează spre valori mai negative. Aceasta corespunde efectului de îmbătrînire a electrodului. Cu toate acestea, timpul total de tranziţie (măsurat de la începutul electrolizei şi pînă la punctul de inflexiune pe a doua undă) rămîne constant şi este independent de specificul pretratamentului. În această lucrare se prezintă un studiu cronopotenţiometric al reducerii oxigenului pe electrod de aur netratat şi tratat, în scopul studierii influenţei stării suprafeţei asupra reacţiei de reducere.

Partea experimentală şi discuţii

Prin studiile cronopotenţiometrice amperostatice [12, 13] efectuate în laborator s-a urmărit atît comportarea electrodului de aur netratat în soluţii de: KCl 1M, KCl 1M + KOH 0,01M, saturate cu aer, cît şi influenţa pretratamentului electrodului asupra reacţiei electrochimice. Pretratamentele au fost oxidative: chimic, în HNO_3 concentrat, şi

Dr. Chim. ELENA MARIA PICĂ, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.
Prof. dr. chim. LADISLAU KÉKEDY, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie Industrială.

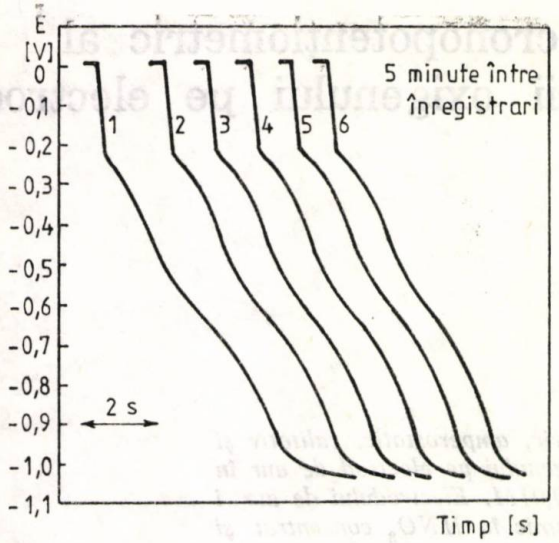


Fig. 1. Cronopotenţiogramele corespunzătoare reducerii oxigenului pe electrod de aur netratat, în KCl 1M saturată cu aer, $i = 4 \cdot 10^{-5}$ A:
1—6 înregistrări paralele.

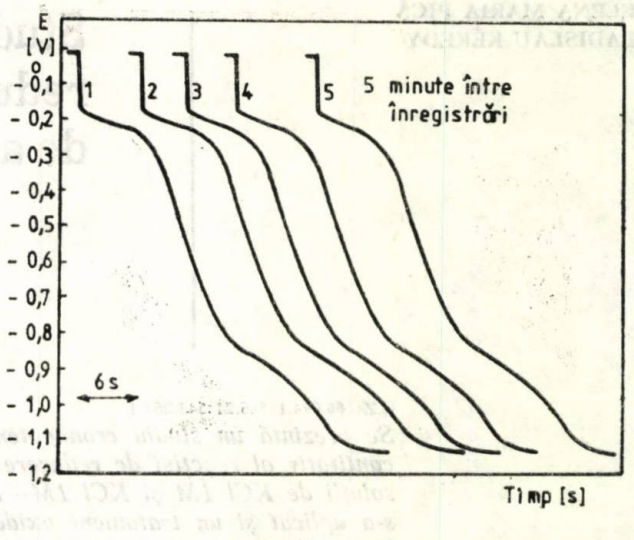


Fig. 2. Cronopotenţiogramele corespunzătoare reducerii oxigenului pe electrod de aur netratat în KCl 1M+KOH 0,01 M, saturată cu aer; $i = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ A:
1—5 înregistrări paralele.

electrochimic, în H_2SO_4 1M. Pretratamentul chimic s-a efectuat prin scufundarea electrodului în HNO_3 concentrat, urmată de spălare cu apă bidistilată. Pretratamentul electrochimic s-a efectuat în soluţie de H_2SO_4 1M, prin polarizare anodică la un curent $i_a = 4 \cdot 10^{-5}$A, timp de 30s, după care electrodul a fost spălat cu apă bidistilată.

S-a utilizat acelaşi montaj electric şi celulă de electroliză ca la studiile cronopotenţiometrice pe electrod de argint [14]. Ca electrod de lucru (E_L) s-a utilizat fir de aur cu raza $r_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ m şi suprafaţa $A = 0{,}20 \cdot 10^{-4}$ m².

a. Rezultate cu electrod netratat

S-au trasat cronopotenţiogramele la diferiţi curenţi constanţi (i = 1,6; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0·10⁻⁵A) în soluţii de KCl 1M,KCl 1M + KOH 0,01M saturate cu aer. Pentru fiecare valoare a curentului aplicată s-au efectuat cîte 5—6 înregistrări, la intervale egale de timp.

O serie de cronopotenţiograme sînt prezentate în figurile 1 şi 2.

Din figurile 1 şi 2 se poate observa că, în ambele medii de electrolit, procesul decurge în două trepte de reducere, prin intermediul apei oxigenate.

Deoarece, la aceeaşi intensitate de curent, în KCl 1M (tabelul 1) primul timp de tranziţie τ_I este mai mare şi potenţialul de echilibru $E_{I\,\tau/4}$ mai negativ decît în soluţie de KCl 1M + KOH 0,01M, (tabelul 2) arată că procesul decurge mai rapid şi mai reversibil în KCl 1M + KOH 0,01 M. De asemenea, pentru aceeaşi intensitate de curent, în KCl 1M al doilea timp de tranziţie τ_{II} este mai scurt şi potenţialul de echilibru $E_{II\,\tau/4}$ mai pozitiv decît în KCl 1M + KOH 0,01M, aceasta indică faptul că procesul este mai lent şi mai ireversibil în KCl 1M + KOH 0,01M. Rezultatele menţionate sînt în concordanţă cu datele voltametrice [5]. Supratensiunea reducerii oxigenului scade cu creşterea pH, în timp ce supratensiunea reducerii apei

Tabelul 1

DATE CRONOPOTENŢIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE AUR NETRATAT, ÎN SOLUŢIE DE KCl 1M SATURATĂ CU AER, t = 20°C; CONCENTRAŢIA OXIGENULUI = $1{,}902 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³; COEFICIENTUL DE DIFUZIUNE = $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm²/s; ARIA ELECTRODULUI = 0,2 cm²; RAZA ELECTRODULUI = 0,04 cm.

$I \cdot 10^5$, A	Timpul de tranziţie, s		$i(\tau_I + \tau_{II})^{1/2}/AC$, A·s$^{1/2}$·cm/moli		Potenţial de echilibru, V		Valoarea aparentă n	
	τ_I	τ_{II}	observată	calculată	$E_{I\,\tau/4}$	$E_{II\,\tau/4}$	n_I	n_{II}
16	10,10	6,40	1 709	1 772	−0,215	−0,533	1,97	1,78
20	6,10	3,50	1 629	1 707	−0,220	−0,546	1,93	1,76
30	2,65	1,55	1 616	1 636	−0,230	−0,575	1,93	1,87
40	1,28	0,85	1 535	1 594	−0,238	−0,584	1,82	1,76
50	0,80	0,50	1 499	1 572	−0,245	−0,595	1,92	1,73
							$\bar{n}_I = 1{,}924$	$\bar{n}_{II} = 1{,}78$

Tabelul 2

DATE CRONOPOTENȚIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE AUR NETRATAT ÎN SOLUȚIE DE KCl 1M + KOH 0,01 M SATURATĂ CU AER; $t = 20°C$; CONCENTRAȚIA OXIGENULUI = $1{,}894 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³; COEFICIENTUL DE DIFUZIUNE = $1{,}81 \cdot 10^{-5}$ cm²/s; ARIA ELECTRODULUI = 0,20 cm²; RAZA ELECTRODULUI = 0,04 cm

$I \cdot 10^6$, A	Timpul de tranziție, s		$i(\tau_I + \tau_{II})^{1/2}/AC$, $A \cdot s^{1/2} \cdot cm/moli$		Potențial de echilibru, V		Valoarea aparentă n	
	τ_I	τ_{II}	observată	calculată	$E_{I\,\tau/4}$	$E_{II\,\tau/4}$	n_I	n_{II}
16	8,84	7,24	1 694	1 720	−0,202	−0,835	1,88	1,53
20	5,66	4,14	1 653	1 663	−0,206	−0,853	1,84	1,52
30	2,30	1,65	1 574	1 588	−0,219	−0,882	1,78	1,50
40	1,23	0,91	1 545	1 554	−0,225	−0,912	1,84	1,48
50	0,78	0,59	1 545	1 534	−0,231	−0,925	1,90	1,55
							$\bar{n}_I = 1{,}848$	$\bar{n}_{II} = 1{,}516$

oxigenate crește cu creșterea *p*H. Avînd în vedere că τ_I este cu ceva mai mare decît τ_{II}, rezultă că o parte din apa oxigenată se descompune la oxigen molecular și apă, iar oxigenul rezultat se reduce concomitent cu oxigenul existent inițial în soluție. În cazul unor determinări paralele cu același curent constant s-au obținut valori ale timpilor de tranziție aproximativ egale (în tabele sînt redate mediile determinărilor), relevînd că suprafața electrodului a avut proprietăți aproximativ constante.

În tabelele 1 și 2 sînt redate, de asemenea, valorile experimentale și teoretice ale constantei cronopotențiometrice $i(\tau_I + \tau_{II})^{1/2}/AC$ calculate din relația lui Peters-Lingane [13]:

Valorile teoretice corespund membrului al doilea al relației (1) și s-au obținut cu ajutorul unui program în limbaj BASIC, considerînd că $n = 4$. Se observă că valorile experimentale ale raportului $i(\tau_I + \tau_{II})^{1/2}/AC$ sînt cu ceva mai mici, dar foarte apropiate de valorile teoretice ale acestui raport, ceea ce arată că procesul global se desfășoară printr-un număr aparent de electroni, aproximativ egal cu patru.

b. Rezultate cu electrod tratat

Pe electrozi oxidați chimic s-au înregistrat cronopotențiograme la $i = 1{,}6$; 2,0; 3,0; 4,0 și $5{,}0 \cdot 10^{-5}$A, iar pe electrozi oxidați electrochimic, la $i = 4 \cdot 10^{-5}$A, toate în soluție de KCl 1M saturată cu aer. Sînt date ca exemplu cronopotențiogramele din figurile 3 și 4. Curbele 1 corespund electrozilor oxidați, curbele 2 și următoarele s-au înregistrat succesiv fără repetarea pretratamentului pe electrozi reduși.

$$\frac{i\tau^{1/2}}{AC} = \frac{nF\pi^{1/2}D^{1/2}}{2\left[1 - \frac{\pi^{1/2}}{4}\left(\frac{D^{1/2}\tau^{1/2}}{r_0}\right) + \frac{1}{4}\left(\frac{D^{1/2}\tau^{1/2}}{r_0}\right) - \frac{3\pi^{1/2}}{32}\left(\frac{D^{1/2}\tau^{1/2}}{r_0}\right)^3 + \cdots\right]} \quad (1)$$

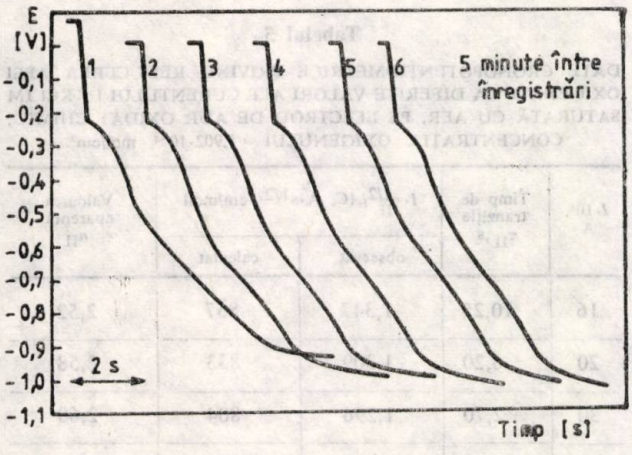


Fig. 3. Cronopotențiogramele corespunzătoare reducerii oxigenului în KCl 1M, saturată cu aer, pe electrod de aur, oxidat chimic, $i = 4 \cdot 10^{-5}$A:

1 — electrod oxidat; *2—6* înregistrări paralele, fără repetarea pretratamentului.

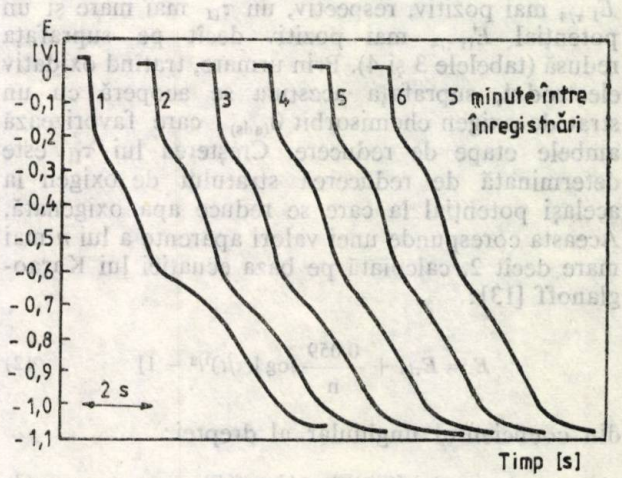


Fig. 4. Cronopotențiogramele corespunzătoare reducerii oxigenului în KCl 1M, saturată cu aer, pe electrod de aur, oxidat electrochimic, $i = 4 \cdot 10^{-5}$ A:

1 — electrod oxidat; *2—6* înregistrări paralele fără repetarea pretratamentului.

Tabelul 3

DATE CRONOPOTENȚIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI ÎN KCl 1M SATURATĂ CU AER, PE ELECTROD DE AUR OXIDAT CHIMIC; CURENT CONSTANT $i = 4.10^{-5}$ A; CONCENTRAȚIA OXIGENULUI = $1{,}902 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³.

Starea suprafeței electrodului	Timp de tranziție, s		$i(\tau_I + \tau_{II})^{1/2}/AC$, $A \cdot s^{1/2} \cdot cm/moli$		Potențial de echilibru, V		Valoarea aparentă n	
	τ_I	τ_{II}	observată	calculată	$E_{I\tau/4}$	$E_{II\tau/4}$	n_I	n_{II}
Oxidată	0,95	1,30	1 577	1 597	−0,220	−0,570	1,90	2,56
Redusă	1,15	1,12	1 584	1 597	−0,239	−0,582	1,93	1,71
Redusă	1,14	1,12	1 581	1 597	−0,239	−0,582	1,93	1,76
Redusă	1,14	1,12	1 581	1 597	−0,239	−0,582	1,90	1,80
Redusă	1,14	1,12	1 581	1 597	−0,239	−0,582	1,91	1,74
Redusă	1,14	1,12	1 581	1 597	−0,239	−0,582	1,92	1,76

Tabelul 4

DATE CRONOPOTENȚIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI ÎN KCl 1M, SATURATĂ CU AER, PE ELECTROD DE AUR OXIDAT ELECTROCHIMIC; CURENT CONSTANT $i = 4.10^{-5}$ A; CONCENTRAȚIA OXIGENULUI = $1{,}902 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³.

Starea suprafeței electrodului	Timp de tranziție, s		$i(\tau_I + \tau_{II})^{1/2}/AC$, $A \cdot s^{1/2} \cdot cm/moli$		Potențial de echilibru, V		Valoarea aparentă n	
	τ_I	τ_{II}	observată	calculată	$E_{I\tau/4}$	$E_{II\tau/4}$	n_I	n_{II}
Oxidată	0,90	1,50	1 629	1 598	−0,216	−0,578	1,80	2,27
Redusă	1,22	1,18	1 629	1 598	−0,235	−0,589	1,85	1,81
Redusă	1,21	1,17	1 626	1 598	−0,235	−0,589	1,80	1,76
Redusă	1,21	1,18	1 626	1 598	−0,235	−0,589	1,82	1,80
Redusă	1,21	1,18	1 626	1 598	−0,235	−0,589	1,84	1,81
Redusă	1,21	1,18	1 626	1 598	−0,235	−0,589	1,85	1,79

Se constată că pretratamentele aplicate influențează ambele unde de reducere și anume: pe suprafața oxidată se obține un τ_I mai mic și un potențial $E_{I\,\tau/4}$ mai pozitiv, respectiv, un τ_{II} mai mare și un potențial $E_{II\,\tau/4}$ mai pozitiv decît pe suprafața redusă (tabelele 3 și 4). Prin urmare, tratînd oxidativ electrodul, suprafața acestuia se acoperă cu un strat de oxigen chemisorbit $0_{(ads)}$, care favorizează ambele etape de reducere. Creșterea lui τ_{II} este determinată de reducerea stratului de oxigen la același potențial la care se reduce apa oxigenată. Aceasta corespunde unei valori aparente a lui n mai mare decît 2, calculată pe baza ecuației lui Karaoglanoff [13]:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{0{,}059}{n} \log [(\tau/t)^{1/2} - 1] \qquad (2)$$

din coeficientul unghiular al dreptei:

$$\log [(\tau/t)^{1/2} - 1] = f(E) \qquad (3)$$

unde: E este potențialul la timpul t, $E_{\tau/4} = E^{\circ}$ potențialul redox normal (de echilibru) al sistemului.

Pentru $i \cdot \tau_{II}^{1/2}/AC$ s-au obținut valori experimentale mai mari decît valorile teoretice (tabelul 5).

Tabelul 5

DATE CRONOPOTENȚIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA APEI OXIGENATE LA DIFERITE VALORI ALE CURENTULUI ÎN KCl 1M SATURATĂ CU AER, PE ELECTROD DE AUR OXIDAT CHIMIC; CONCENTRAȚIA OXIGENULUI = $1{,}902 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³.

$I \cdot 10^6$, A	Timp de tranziție τ_{II}, s	$i \cdot \tau_{II}^{1/2}/AC$, $A \cdot s^{1/2} \cdot cm/moli$		Valoarea aparentă n_{II}
		observat	calculat	
16	10,25	1,347	857	2,52
20	6,20	1 309	833	2,58
30	2,70	1,296	804	2,60
40	1,30	1 199	786	2,56
50	0,94	1 274	780	2,60

Este posibil să influenţeze şi procesul de reducere electrochimică a oxigenului rezultat prin descompunerea apei oxigenate.

Pe suprafaţa redusă, valorile calculate pentru n_I, n_{II}, $E_{I\,\tau/4}$ şi $E_{II\,\tau/4}$ (tabelele 3 şi 4) sînt aproximativ egale cu cele de pe electrozi netrataţi (tabelul 1). De asemenea, pe această suprafaţă redusă, timpii de tranziţie τ_I sînt mult mai apropiaţi de τ_{II} (tabelele 3 şi 4), decît pe suprafaţa netratată (tabelul 1), indicînd de fapt că suprafaţa prin tratament oxidativ obţine proprietăţi catalitice constante şi reproductibile. Indiferent, însă, de pretratamentul electrodului, timpul total de tranziţie rămîne aproximativ constant.

Concluzii

În cadrul studiului cronopotenţiometric efectuat s-au stabilit următoarele: 1) pe electrod de aur oxigenul se reduce electrochimic; 2) reducerea electrochimică are loc în două trepte de reducere, cu participarea a 2, respectiv, a $2e^-$; 3) deoarece valorile experimentale $i(\tau_I + \tau_{II})^{1/2}/AC$ sînt apropiate de valorile teoretice, rezultă că în procesul global de reducere participă $4e^-$; 4) prin tratament oxidativ, chimic sau electrochimic se obţine o suprafaţă cu proprietăţi constante şi reproductibile; 5) pe suprafaţa oxidată, pentru treapta a doua de reducere s-a obţinut $n > 2$, iar pentru $i \cdot \tau_{II}^{1/2}/AC$ s-au obţinut valori experimentale mai mari decît cele teoretice.

Bibliografie

1. TARASEVICH, M. R., SADKOWSKI, A. şi YEAGER, E., „Electrochemistry of Oxygen" in Conway, B.E., Bockris, J. O'M, Yeager, E., Khan, S.U.M. şi White, R.E. (Ed.) „Comprehensive Treatise of Electrochemistry, 7, New York-Londra, 1983, p. 301.
2. KÉKEDY, L. şi POPESCU, A., St. cerc. chim., 22, nr. 6, 1974, p. 685.
3. POURBAIX, M. „Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Ltd., Londra, 1966.
4. KRASIL'SHISCHIKOV, A. I., Zh. Fiz. Khim. 23, 1949, p. 322, 26, 1952, p. 216.
5. PALOUS, S. şi BUVET, R., Bull. Soc. Chim. France, 1962, p. 1 602; 1963, p. 2 490.
6. HOARE, J. P., „The Electrochemistry of Oxygen", Interscience, New-York, 1968, p. 129.
7. WROBLOWA, H. S., YEN-CHI PAM şi RAZUMNEY, G., J. Electroanal. Chem., 9, 1976, p. 195.
8. ZURILLA, R. W., SEN, R. K. şi YEAGER, E., J. Electrochem. Soc., 125, 1978, p. 1 103.
9. BREZINA, M. şi RÎHA, J., Chem. Listy, 74, nr. 7, 1980, p. 737.
10. ROZENTAL, K. I., şi VESELOVSKI, V. I., Zh. Fiz. Khim., 35, 1961, p. 2481.
11. EVANS, S. H. şi LINGANE, J. J., J. Electroanal, Chem., 6, 1963, p. 283.
12. ADAMS, R. N., „Electrochemistry at Solid Electrodes", M. Dekker Inc., New York, 1969, p. 280.
13. KÉKEDY, L., „Senzori electrochimici metalici şi ion-selectivi", Ed. Academiei ,Bucureşti 1987, p 33.
14. PICĂ, E. M. şi KÉKEDY, L., Rev. Chim. (Bucureşti), 40, nr. 11, 1989, p. 910.

Intrat în redacţie: 22.VIII.1989.

brevete

PROCEDEU DE CICLOTRIMERIZARE PARŢIALĂ A UNOR IZOCIANAŢI AROMATICI

Brevet RO nr. 96 908

Invenţia se referă la obţinerea unor izocianaţi aromatici parţial ciclotrimerizaţi, utilizaţi ca întăritori la aplicarea adezivilor poliuretanici bicomponenţi.

Reacţia de ciclotrimerizare a izocianaţilor aromatici tip se desfăşoară în mediu de clorură de metilen la concentraţii de 10 . . .60%, în prezenţă de 0,05 . . .0,15% acetat de potasiu, la temperaturi între 20 şi 35°C. Se obţine un compus parţial trimerizat avînd funcţionalitatea 2,5 . . .3,3, corespunzător unui amestec între produsul de plecare şi izocianatul cu ciclu izocianurat.

Soluţiile astfel obţinute se pot utiliza ca atare în industria încălţămintei ca întăritor al adezivilor poliuretanici bicombinaţi.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje.

— permite obţinerea unor soluţii de izocianaţi cu grade de trimerizare controlabile printr-un procedeu simplu;

— realizează produse cu o toxicitate redusă.

Cerere de brevet nr.: 126 012
Data înregistrării: 22.12.86
Data publicării: 19.04.89
Int. Cl.[4]: C 08 G 18/02

Solicitant; Titular: Combinatul Petrochimic „Solventul", Timişoara

COMPOZIŢIE PE BAZĂ DE RĂŞINI EPOXIDICE PENTRU FABRICAREA TUBURILOR ELECTROIZOLANTE

Brevet RO nr. 96 972

Invenţia se referă la o compoziţie pe bază de răşini epoxidice şi răşini fenolformaldehidice de tip novolac, pentru fabricarea, prin procedeul umed, a tuburilor electroizolante armate cu ţesături din fire de sticlă.

Compoziţia, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— utilizează materiale uzate;

— asigură o durată de prelucrabilitate a amestecurilor suficientă pentru a obţne tuburi electroizolante de calitate corespunzătoare şi a evita pierderile de materiale, cu întărire rapidă la temperaturi peste 130°C.

Cerere de brevet nr.: 126 319
Data înregistrării: 30.12.86
Data publicării: 26.04.89
Int. Cl.[4]: C 08 L 63/02

Solicitant; Titular: Institutul de Cercetare Ştiinţifică şi Inginerie Tehnologică pentru Electrotehnică Bucureşti

DAMIAN AXENTE
AUREL BÂLDEA
MIHAI ABRUDEAN

Obținerea etalonului de clor în azot la o concentrație de 50—60 p.p.m și a etalonului de hidrogen sulfurat la o concentrație de 200—300 p.p.m

C.Z: 543.06:620.151

Se prezintă o metodă volumetrică și o instalație pentru prepararea etaloanelor de clor în azot și a etaloanelor de hidrogen sulfurat în azot. Amestecurile de gaze etalon au fost analizate chimic și s-a determinat stabilitatea concentrației în timp. Pentru instalația de preparare, buteliile de stocare, robineții, regulatoarele de presiune, s-au utilizat materiale speciale și pasivări, pentru a asigura păstrarea concentrației etaloanelor în timp.

A volumetric method and a laboratory plant for the production of standard mixtures of chlorine and of hydrogen sulphide in nitrogen are presented. Both gaseous standard mixtures were chemically analysed and the concentration stability was determined. The laboratory equipment, the cylinders, valves, pressure regulators were made of a special material and passivated to insure a long standing concentration stability for standard gaseous mixtures.

Описан объемный метод и установка для получения эталонов хлора в азоте и эталонов сероводорода в азоте. Эталонные смеси газов анализировались химически и определялось изменение их концентрации во времени. Для изготовления упомянутой установки, баллонов для хранения газов, вентилей, регуляторов давления были использованы специальные материалы и пассивация для обеспечения сохранения постоянства концентрации эталонов во времени.

Clorul și hidrogenul sulfurat sînt gaze toxice mult utilizate în industria chimică, astfel încît există posibilitatea să scape în atmosferă datorită unor neetanșeități, sau a unor accidente și să pună în pericol viața personalului muncitor. Locurile de muncă unde aceste scăpări sînt posibile trebuie continuu supravegheate cu ajutorul unor aparate de avertizare automată, care să indice (optic, acustic) depășirea nivelului admis.

De obicei aceste aparate de avertizare sînt verificate periodic cu ajutorul unor etaloane de gaze.

Pe plan internațional mai multe firme produc și comercializează o gamă largă de gaze pure și amestecuri etalon de gaze, care sînt indispensabile în știința și tehnologia modernă.

În cazul etaloanelor de gaze corosive (Cl_2, H_2S, etc) la concentrații relativ scăzute, producerea, dar mai ales stocarea lor în condiții în care să nu se modifice concentrația în timp, constituie o problemă dificil de rezolvat.

În această lucrare se prezintă metoda de preparare a etalonului de clor în azot la concentrație de 50—60 p.p.m. și a etalonului de hidrogen sulfurat în azot la concentrație de 200—300 p.p.m., precum și verificarea constanței concentrației acestor etaloane în timp.

Dr. chim. DAMIAN AXENTE, dr. chim. AUREL BÂLDEA și dr. ing. MIHAI ABRUDEAN Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară, Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Instalația pentru obținerea celor două etaloane este prezentată schematic în figura. 1.

Etalonul de clor sau de hidrogen sulfurat se obține introducînd într-o butelie vidată, de volum cunoscut, o cantitate bine determinată (volum, presiune, temperatură) de clor sau hidrogen sulfurat, la care se adaugă o cantitate determinată de azot gaz uscat.

Calculul concentrației de clor, sau hidrogen sulfurat în azot se face cu relația:

$$C_{Cl_2,\,H_2S} = \frac{V_e \cdot P_1}{760 \cdot V_B \cdot P_2} \cdot 10^6, \text{ p.p.m.} \qquad (1)$$

în care:

V_e este volumul ecluzei (7), (fig. 1), cm^3;
V_B — volumul buteliei cu etalon (8), cm^3;
P_1 — presiunea Cl_2, sau H_2S în ecluza(7), mmHg;
P_2 — presiunea finală a buteliei cu etalon (8), atm.

Există o corelație între volumul ecluzei (7), presiunea Cl_2 sau H_2S din această ecluză, volumul buteliei cu etalon (8) și presiunea finală a etalonului gazos, pentru a putea obține concentrația dorită a celor două etaloane.

Deoarece ambele etaloane se obțin din clor, respectiv, din hidrogen sulfurat de puritate tehnică

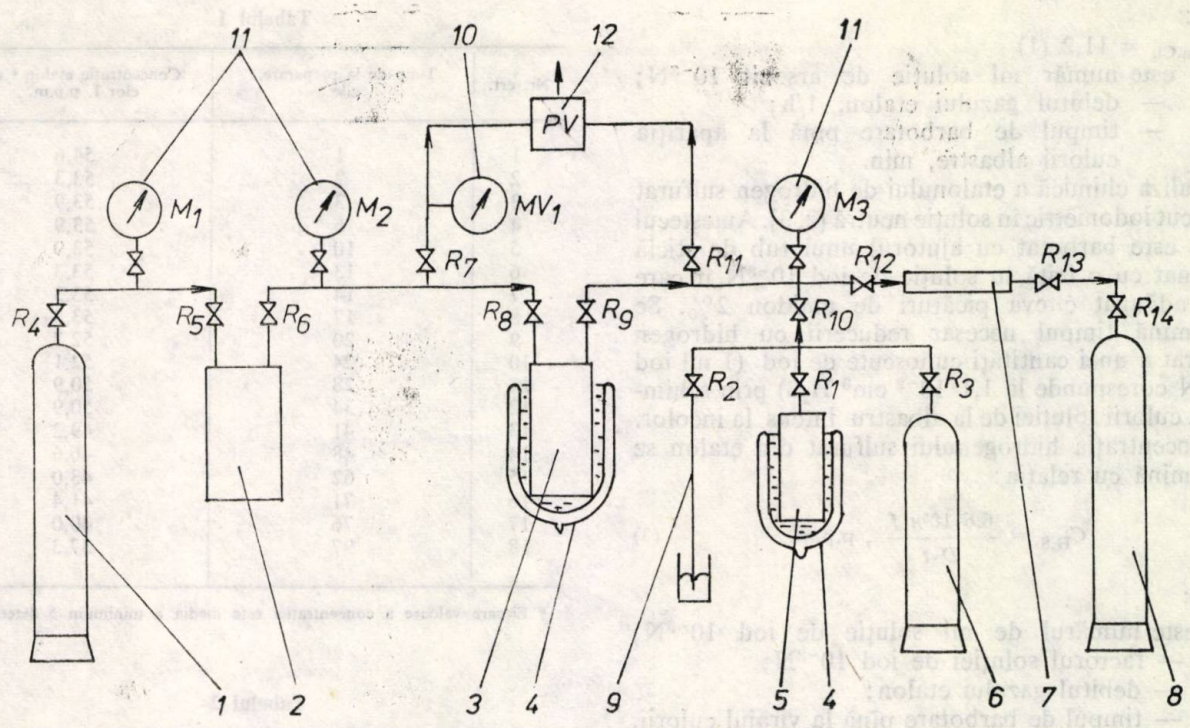


Fig. 1. Instalaţie de laborator pentru producerea etalonului de clor în azot şi a etalonului de hidrogen sulfurat în azot:
1 — butelie cu azot sub presiune; *2* — butelie de volum cunoscut (1 litru) tip trapă metalică; *3* — uscător cu sită moleculară 13X; *4* — vas Dewar pentru azot lichid; *5* — butelie cu clor, sau hidrogen sulfurat uscat; *6* — butelie cu clor, sau hidrogen sulfurat tehnic; *7* — ecluză metalică de volum cunoscut (61,5 cm^3); *8* — butelie cu etalon de clor sau hidrogen sulfurat sub presiune; *9* — manometru cu mercur; *10* — manovacuummetru; *11* — manometre; *12* — pompă de vid preliminar; R_1 — R_{14} — robineţi.

prima operaţie constă în purificarea lor. Din butelia cu clor sau hidrogen sulfurat tehnic (6) se admite o cantitate de circa 50 g în butelia (5), în prealabil vidată. Se îngheaţă clorul sau hidrogenul sulfurat prin răcirea buteliei cu azot lichid în vasul Dewar (4) şi se videază butelia. Prin două, trei îngheţări şi vidări succesive se purifică clorul, sau hidrogenul sulfurat de gazele necondensabile.

Uscarea azotului tehnic, utilizat pentru prepararea etalonului, se face prin lichefierea lui pe sita moleculară 13X la temperatura azotului lichid (—196°C) în uscătorul (3); azotul astfel obţinut are un conţinut de apă de sub 0,5 p.p.m. (—80°C punct de rouă).

Clorul purificat din butelia (5) se află în stare lichidă avînd o presiune de vapori, de la 6,57 atm la 20°C [1], care permite introducerea lui în ecluza metalică la presiunea necesară pentru obţinerea etalonului. La fel stau lucrurile şi în cazul hidrogenului sulfurat, care are o presiune de vapori de 10,3 atm la 0°C [1].

După vidarea (10^{-1}—10^{-2}torr) buteliei (8) şi a ecluzei (7), se introduce clor sau hidrogen sulfurat în ecluza (7) pînă la presiunea P_1 (1) necesară preparării etalonului. Prin închiderea robinetului R_{10} şi deschiderea robinetelor R_9, R_{12} şi R_{13} se introduce azot uscat în ecluza (7) şi se transvazează clorul sau hidrogenul sulfurat în butelia (8). Se introduce apoi azot uscat în butelia (8) pînă la valoarea P_2, necesară realizării concentraţiei dorite a etalonului de clor sau hidrogen sulfurat.

Butelia cu etalon trebuie lăsată 1—2 zile pentru omogenizarea amestecului gazos, după care se face analiza chimică.

Analiza chimică a amestecului etalon de clor în azot s-a făcut utilizînd metoda oxidării arsenitului cu clor [2]. Amestecul gazos este barbotat, prin intermediul unui tub capilar de sticlă cu diametrul interior de 0,2—0,4 mm, într-o soluţie care conţine de exemplu: 1 ml soluţie arsenit 10^{-3}N, 1 ml soluţie de iodură de potasiu 5%, 20 ml soluţie saturată de bicarbonat de sodiu şi cîteva picături de amidon 2%. Soluţia se introduce într-un vas Erlenmayer de 50 ml şi se completează cu apă distilată astfel ca înălţimea de barbotare să fie de 20—25 mm.

După ce s-a verificat experimental, că reţinerea clorului din etalon într-un singur etaj de barbotare este practic totală, se determină timpul necesar oxidării unei cantităţi cunoscute de arsenit prin schimbarea culorii soluţiei de la incolor la albastru, datorită iodului eliberat. Debitul de amestec etalon se măsoară la ieşirea gazului din vasul de barbotare.

Concentraţia clorului în amestecul etalon se determină cu ajutorul relaţiei:

$$C_{Cl_2} = \frac{60 \cdot V_{ech.Cl_2} \cdot n}{D \cdot t}, \text{ p.p.m} \qquad (2)$$

unde:

$V_{ecn.Cl_2} = 11,2$ (1)

n este număr ml soluție de arsenit 10^{-3}N;

D — debitul gazului etalon, 1/h;

t — timpul de barbotare pînă la apariția culorii albastre, min.

Analiza chimică a etalonului de hidrogen sulfurat s-a făcut iodometric în soluție neutră [2, 3]. Amestecul gazos este barbotat cu ajutorul unui tub de sticlă terminat cu o frită în soluție de iod 10^{-3}N, în care s-au adăugat cîteva picături de amidon 2%. Se determină timpul necesar reducerii cu hidrogen sulfurat a unei cantități cunoscute de iod (1 ml iod 10^{-3}N corespunde la $1,1 \cdot 10^{-2}$ cm^3 H_2S) prin schimbarea culorii soluției de la albastru intens la incolor.

Concentrația hidrogenului sulfurat din etalon se determină cu relația:

$$C_{H_2S} = \frac{6,6 \cdot 10^5 n \cdot f}{D \cdot t}, \text{ p.p.m.} \quad (3)$$

unde:

n este numărul de ml soluție de iod 10^{-3}N;

f — factorul soluției de iod 10^{-3}N;

D — debitul gazului etalon;

t — timpul de barbotare pînă la virajul culorii, min.

În continuare se prezintă rezultatele experimentale privind obținerea și analiza etaloanelor de clor și hidrogen sulfurat în azot.

Etalon de clor I

V_e = 61,5 cm^3
V_B = 8 600 cm^3
P_1 = 132 mm Hg
P_2 = 20,5 atm

Concentrația calculată conform relației (1) este $C_{Cl_2} = 60,5$ p.p.m.

În tabelul 1 sînt prezentate valorile concentrației etalonului de clor I determinat prin analiză chimică după diferite intervale de timp de la preparare (relația 2)

Etalon de clor II

V_e = 61,5 cm^3
V_B = 8 600 cm^3 (butelia a fost pasivată în interior)
P_1 = 170 mm Hg
P_2 = 25 atm

Concentrația calculată conform relației (1) este $C_{Cl_2} = 64$ p.p.m.

În tabelul 2 sînt prezentate valorile concentrației etalonului de clor II determinată prin analiză chimică după diferite intervale de timp de la preparare.

Concentrația etalonului de clor calculată din valorile prezentate în tabelul 2 este: $C_{Cl_2} = 59,7 \pm 1$ p.p.m.

Etalon de hidrogen sulfurat

V_e = 61,5 cm^3
V_B = 8 610 cm^3
P_1 = 600 mm Hg
P_2 = 20 atm

Concentrația calculată cu ajutorul relației (1) este $C_{H_2S} = 282$ p.p.m.

Tabelul 1

Nr. crt.	Timp de la preparare, zile	Concentrație etalon * de clor I, p.p.m.
1	1	54,6
2	2	53,3
3	3	53,9
4	6	53,9
5	10	53,9
6	13	53,3
7	14	53,3
8	17	53,3
9	20	52,7
10	24	52,1
11	28	50,9
12	34	50,9
13	41	49,2
14	48	46,6
15	62	43,0
16	71	41,4
17	76	40,0
18	97	37,3

* Fiecare valoare a concentrației este media a minimum 5 determinări

Tabelul 2

Nr. crt.	Timp de la preparare, zile	Concentrație-etalon clor II, p.p.m.
1	5	58,6
2	5	60,2
3	9	60,5
4	26	60,5
5	68	58·6

Tabelul 3

Nr. crt.	Timp de la preparare, zile	Concentrație-etalon hidrogen sulfurat *, p.p.m.
1	14	293
2	16	266
3	18	276
4	20	298
5	25	289
6	32	290
7	40	292
8	46	256
9	55	265
10	69	275
11	78	273
12	103	255
13	112	291
14	114	283
15	131	272

* Fiecare valoare a concentrației este media a minimum 5 determinări.

În tabelul 3 sînt prezentate valorile concentrației etalonului de hidrogen sulfurat determinată prin analiză chimică după diferite intervale de timp de la preparare (relația 3).

Concentrația etalonului de hidrogen sulfurat calculată din valorile prezentate în tabelul 3 este: $C_{H_2S} = 278 \pm 14$ p.p.m.

După cum rezultă din datele experimentale prezentate în tabelul 1 etalonul de clor I nu şi-a păstrat concentraţia constantă decît circa o lună de la preparare, după care concentraţia lui a scăzut treptat pînă la 80% din valoarea iniţială, după două luni, respectiv, la 70%, după 3 luni de la preparare. În cazul etalonului de clor II, care a fost preparat într-o butelie pasivată în interior, după 68 zile de la preparare concentraţia era practic la fel cu cea de la început (tabelul 2). Trebuie să se precizeze că robinetul buteliei şi reductorul de presiune cu care a fost echipată butelia au fost concepute şi realizate la ITIM Cluj-Napoca din materiale speciale rezistente la acţiunea corosivă a clorului.

În cazul etalonului de hidrogen sulfurat, concentraţia s-a păstrat constantă în limitele prezentate în tabelul 2. Abaterile de ± 14 p.p.m., în cazul acestui etalon, nu se datoresc faptului că se modifică concentraţia, ci impreciziei metodei de analiză folosite.

În ambele cazuri (tabelul 2 şi 3) valoarea concentraţiei unui etalon calculată cu ajutorul presiunilor (1) coincide în limitele a 5—10% cu cea determinată prin analiză chimică.

Ambele etaloane prezentate în această lucrare corespund normelor internaţionale pentru amestecuri Standard certificate de gaze [4—6].

Concluzii

S-au realizat etaloanele de clor şi hidrogen sulfurat solicitate în industria chimică pentru verificarea aparatelor de avertizare a depăşirii nivelului admis de concentraţie a acestor gaze toxice.

Modul de preparare, precum şi întregul echipament special pentru producerea, stocarea şi analiza acestor etaloane, conceput şi realizat în cadrul ITIM Cluj-Napoca, a dat rezultatele scontate, etaloanele de clor şi hidrogen sulfurat păstrîndu-şi concentraţia timp îndelungat de la preparare.

Bibliografie

1. NEGOIU, D., „Tratat de chimie anorganică", Ed. Tehnică Bucureşti 1972, p. 124, 381
2. GUÉRIN, H., „Traité de Manipulation et d'Annalyse des Gaz", Masson et Cie., 1952, p. 321, 364
3. LITEANU, C. şi HOPÎRTEAN, E., „Chimie analitică cantitativă Volumetria", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975, p. 404.
4. * * * „Air Products Specialty Gases", S.U.A., 1989, p. 62, 68, 72.
5. * * * „B.O.C. Special Gases Catalogue", Anglia, 1989, p. 88, 91.
6. * * * „Union Carbide Specialty Gases and Related Products", S.U.A., 1982.

Intrat în redacţie: 11.VII.1989.

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR ADITIVI LIGNOSULFONICI, FLUIDIFIANŢI PENTRU TRATAREA FLUIDELOR DE FORAJ

Brevet RO nr. 94 523

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor aditivi lignosulfonici fluidifianţi pentru tratarea fluidelor de foraj, prin tratarea cu soluţie de azotaţi sau bicromat de sodiu a acizilor lignosulfonici rezultaţi din lignosulfonaţi cu baze solubile.

Se introduce o soluţie de lignosulfonat de amoniu rezultată ca produs secundar la fabricarea drojdiei furajere într-un cîmp magnetic, după care se filtrează soluţia tratată pe o masă schimbătoare de ioni de tip cationic puternic acid. iar filtratul acid rezultat se tratează cu azotaţi. Produsul final se usucă prin atomizare la temperatura de 300°C.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se valorifică economic soluţiile reziduale lignosulfonice sulfit cu baze solubile;

— procedeul se realizează într-o instalaţie simplă din punct de vedere constructiv şi sigură în exploatare.

Cerere de brevet nr.: 121 711
Data înregistrării: 3.01.86
Data publicării: 15.08.88
Int. Cl.²: C 09 K 7/02

Solicitant; Titular: Combinatul de Celuloză, Hîrtie şi Cartoane, Zărneşti

IOAN ROMAN
VIORICA MATEI

Utilizarea măsurătorilor de potenţial de electrod la definirea parametrilor tehnologici de oxidare chimică a aliajelor de magneziu

C.Z.: 543.257.1:66.094.3:669.721.5

Pornindu-se de la premiza că încheierea procesului de oxidare chimică este marcată de o relativă stabilizare a potenţialului de electrod, în lucrare s-au urmărit corelaţii între gradientul potenţialului de electrod şi parametrii tehnologici timp şi temperatură, pentru aliajele de magneziu mărcile MSRR 8014, RZ 5 şi GA 9. Se propune, pentru stabilirea timpului tehnologic al operaţiei de oxidare chimică a aliajelor de magneziu, luarea în considerare a intervalului în care, la temperatura dată, gradientul potenţialului de electrod $\triangleleft E/\triangleleft t$ mV/min devine subunitar. Tehnica prezentată este utilizabilă şi în cazul oxidării chimice a altor sisteme metalice aliate.

Starting from the premise that the completion of the oxidation process is characterized by a relative stabilization of the electrode potential, the work established some correlations between the electrode potential, the parameters of time and temperature for magnesium alloys (MSRR 8014, RZ 5, and GA 9). In order to establish the technological time necessary for the chemical oxidation of the magnesium alloys we propose to take into account the period of time in which, at a given temperature, the electrode potential gradient $\Delta E / \Delta t$ (mV/min) becomes subunitary. The proposed method can also be used in the case of the chemical oxidation of some other alloyed metal systems.

Исходя из предположения, что заключение процесса химического окисления отмечается относительной стабилизацией электродного потенциала, в работе прослеживались корреляции между градиентом электродного потенциала и технологическими параметрами временем и температурой, для магниевых сплавов марок MSRR 8014, RZ 5 и GA9. Для установления технологического времени операции химического окисления сплавов магния предлагается брать во внимание интервал, в течение которого, при данной температуре, градиент электродного потенциала $\Delta E / \Delta t$, мв/мин. становится меньше единицы. Описанная техника может быть использована и в случае химического окисления других систем сплавов металлов.

Curbele de dependenţă potenţial de electrod – timp reprezintă de multă vreme un instrument util în examinarea comportării metalelor şi sistemelor aliate în diferite soluţii de electroliţi. Astfel, observarea activării suprafeţei, a pasivizării spontane sau a stabilităţii stării pasive caracterizează calitativ rezistenţa anticorosivă a materialului investigat în mediul electrolitic de menţinere (1). În acest sens, aspectele menţionate se corelează în mod obişnuit cu diagrame de tip Pourbaix.

În cazul proceselor de oxidare chimică industrială a sistemelor metalice aliate, pentru realizarea la suprafaţa pieselor a unor pelicule complexe de oxizi şi săruri, potenţialul de electrod de metal măsurat la interfaţa metal-soluţie se modifică odată cu formarea stratului protector şi cu schimbarea concentraţiei ionilor în soluţie.

Ing. IOAN ROMAN, şi ing. VIORICA MATEI METAV—S.A. Bucureşti

Valoarea potenţialului de electrod, la un moment dat, depinde de compoziţia chimică a sistemului metalic investigat, de starea lui de tratament termic, de caracteristicile peliculei de acoperire formate şi de temperatura şi reţeta soluţiei de oxidare utilizate. Pentru practica industrială poate prezenta interes gradientul potenţialului de electrod, uşor de determinat experimental. Acesta are, în cazul proceselor de oxidare în soluţii de electroliţi, tendinţă de plafonare la valori mici, asociată cu evoluţia reacţiei chimice la interfaţa metal-soluţie spre echilibru

Pornind de la această premisă, s-a investigat posibilitatea utilizării măsurătorilor de potenţial la definirea şi corelarea unor parametri tehnologici aferenţi oxidării chimice a cîtorva aliaje de magneziu.

În prezent se cunosc şi se aplică în industrie numeroase reţete de oxidare chimică a aliajelor de magneziu. Optimizarea parametrilor temperatură — timp se face pentru fiecare reţetă prin evaluarea performanţelor anticorosive ale peliculelor obţinute,

prin teste cunoscute, relativ laborioase. Pe această bază, este dificil de precizat limitele parametrilor menţionaţi precum şi valoarea lor la extinderea unei reţete la un aliaj nou.

Partea experimentală

Compoziţia nominală procentuală a aliajelor investigate este următoarea:

— RZ5: Al: 0,0—0,02; Zn: 3,5—5; Cu: 0,0—0,03; Mn: 0,0—0,15; Fe: 0,0—0,01; Ni: 0,0—0,005; Si: 0,0—0,1; Zr: 0,4—1; Mg— rest;

— MSRR 8014: Zn: 1,7—2,5; Cu: 0,0—0,03; Mn: 0,0—0,15; Fe: 0,0—0,01; Si: 0,0—0,01; Zr: 0,4—1,0 Th: 2,5—4; Mg— rest;

— GA9: Al: 7,7—8,9; Zn: 0,2—1; Cu: 0,0—0,12; Mn: 0,1—0,6; Fe: 0,0—0,2; Si: 0,0—0,3; Mg— rest.

Aliajele se diferenţiază prin conţinutul de aluminiu, zinc, mangan, zirconiu, thoriu.

Din aceste materiale s-au debitat epruvete cilindrice cu filet interior pentru prindere în dispozitiv. Pregătirea suprafeţei epruvetelor pentru oxidare s-a făcut prin şlefuire mecanică şi degresare timp de 5 min în benzen, la fierbere.

S-a lucrat cu soluţiile de oxidare notate în tabelul 1

Tabelul 1

SOLUŢII DE OXIDARE CHIMICĂ A PIESELOR DIN ALIAJE DE MAGNEZIU

Substanţă	Concentraţie, g/l		
	soluţia 1	soluţia 2	soluţia 3
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	100	—	—
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	50	—	—
$MnSO_4 \cdot H_2O$	50	—	—
$K_2Cr_2O_7$	—	40	20
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—	20	—
HNO_3 (d = 1,4 g/cm³	—	—	20 ml/l
NH_4Cl	—	—	1

S-au selectat atît soluţii cu acţiune lentă (soluţia 1), cît şi soluţii cu acţiune rapidă (soluţia 2) şi foarte rapidă (soluţia 3).

Măsurătorile au fost efectuate cu un montaj simplu constituit din vas de reacţie, un voltmetru electronic digital cu rezistenţă mare la intrare, tip E0302, şi un electrod de referinţă de calomel saturat. Soluţiile au fost termostatate: soluţia 1 la 40, 60 şi 80°C, şi soluţiile 2 şi 3 la 80°C.

Timpul de expunere a epruvetelor în soluţiile de lucru s-a situat în domeniul 20—150 min.

Rezultate experimentale

Curbele de dependenţă potenţial — timp pentru cele trei aliaje de magneziu oxidate în soluţia 1 sînt reprezentate în figurile 1—3.

În figurile 4 şi 5 sînt reprezentate rezultatele obţinute în cazul soluţiilor 2 şi 3.

Vitezele de variaţie a potenţialului de electrod, exprimate în mV/min, sînt centralizate în tabelele 2 ÷ 5.

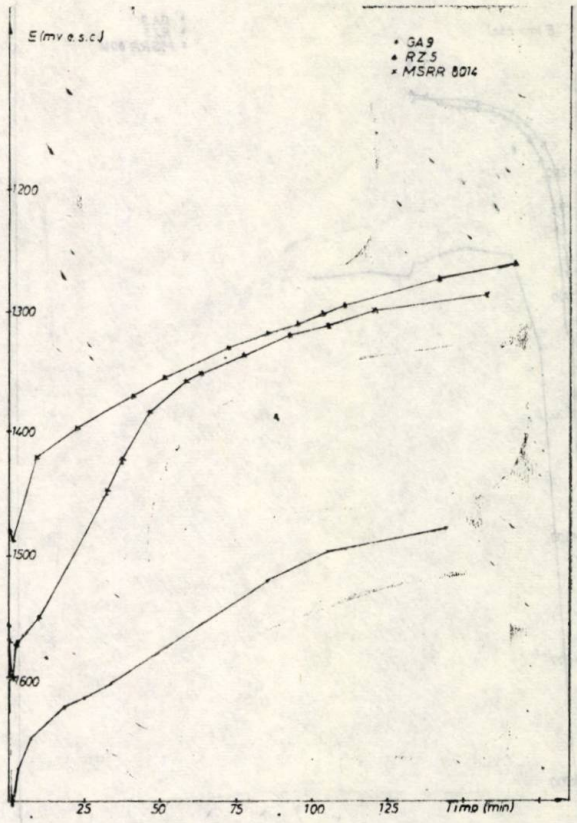


Fig. 1. Evoluţia potenţialului de electrod în timpul unei oxidări chimice într-o soluţie cu 100 g/l $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, 50 g/l $MnSo_4 \cdot H_2O$ şi 50 g/l $MgSo_4 \cdot 7H_2O$, la 40°C.

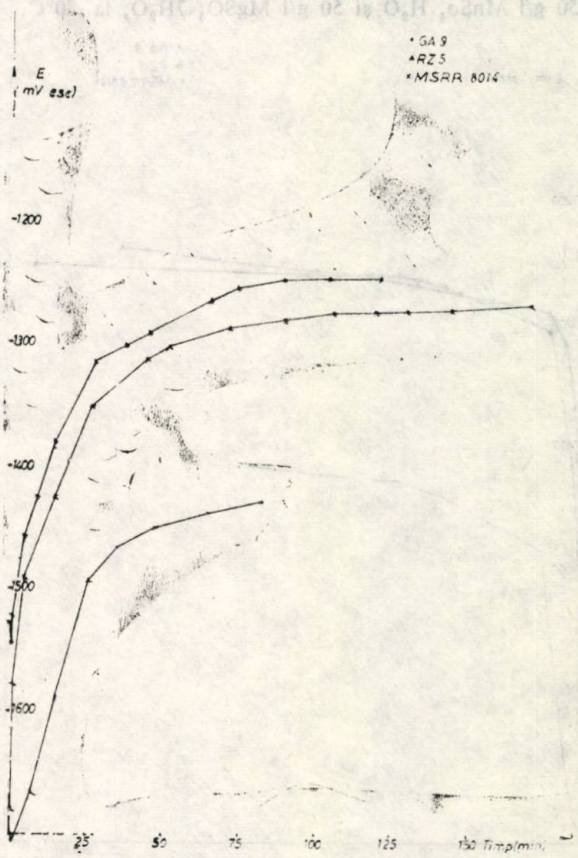


Fig. 2. Evoluţia potenţialului de electrod în timpul unei oxidări chimice într-o soluţie cu 100 g/l $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, 50g/l $MnSO_4 \cdot H_2O$ şi 50 g/l $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, la 60°C.

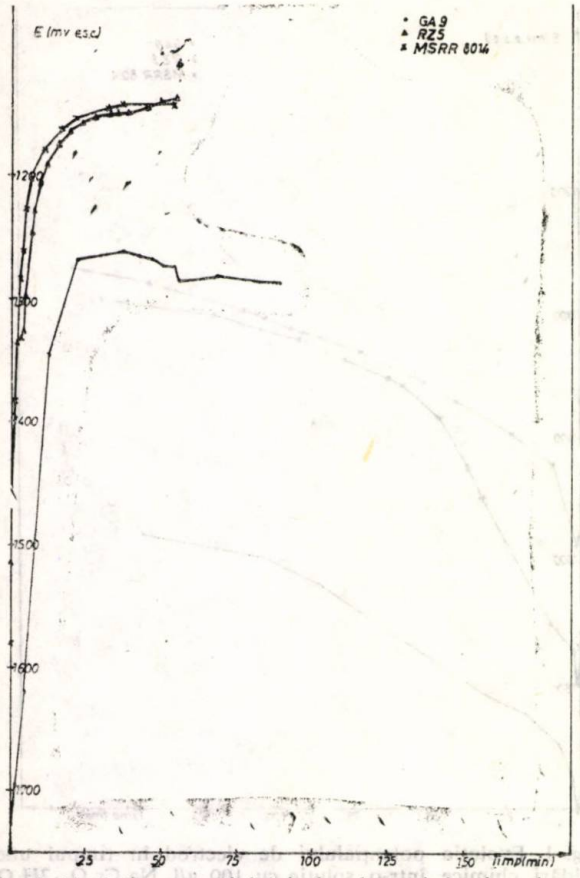


Fig. 3. Evoluţia potenţialului de electrod în timpul unei oxidări chimice într-o soluţie cu 100 g/l $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 50 g/l $MnSo_4 \cdot H_2O$ şi 50 g/l $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, la 80°C.

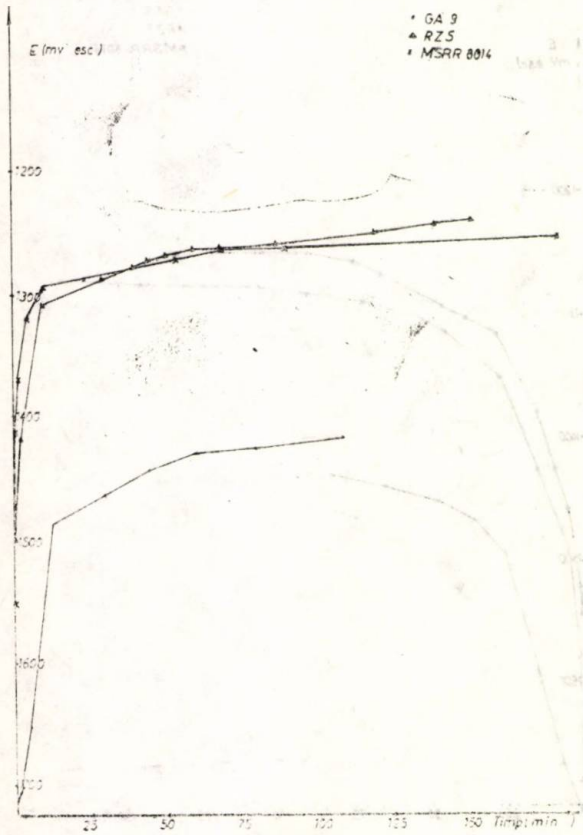


Fig. 4. Evoluţia potenţialului de electrod în timpul unei oxidări chimice într-o soluţie cu 40 g/l $K_2Cr_2O_7$ şi 20 g/l $KCr(SO_4)_2$, la 80°C.

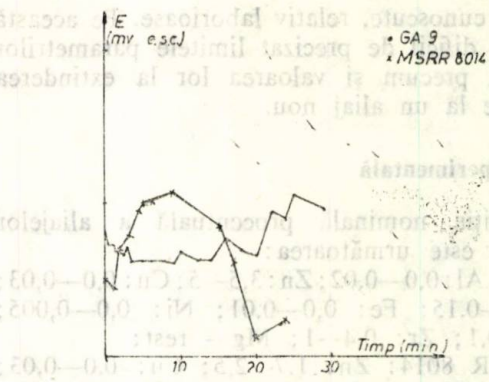


Fig. 5. Evoluţia potenţialului de electrod în timpul unei oxidări chimice într-o soluţie cu 20g/l $K_2Cr_2O_7$, 20 ml/ $HNO_3(d = 1,4)$ şi 1 g/l NH_4Cl.

Examinarea curbelor reprezentate în figuri şi a datelor din tabele evidenţiază două domenii distincte de valori. În prima parte a procesului de oxidare se înregistrează valori mari ale gradienţilor de potenţial. În partea a doua, valorile sînt net inferioare, curbele au tendinţă de plafonare, marcînd prin aceasta încheierea procesului tehnologic de oxidare.

Această situaţie se observă cu precădere în cazul soluţiei 1 („baia engleză"), figurile 1—3, cu acţiune mai lentă. În cazul soluţiilor cu acţiune foarte rapidă urmărirea variaţiei potenţialului de electrod este greu de utilizat în scop tehnologic, valorile înregistrate neavînd o evoluţie univocă (fig. 5).

În unele din celelalte cazuri s-au observat anumite scăderi ale valorilor potenţialului de electrod, la. durate ridicate de menţinere în soluţie, (fig. 4). Baia engleză prezintă în acest sens riscuri reduse de utilizare la timpi de menţinere depăşiţi tehnologic

Timpii necesari la oxidarea tuturor aliajelor de magneziu examinate sînt foarte mari, netehnologici, la temperatura de 40°C. Pe de altă parte, la 80°C s-a observat o tendinţă de activare a suprafeţei (fig. 4) după înregistrarea unor viteze mici de variaţie a potenţialului, marcînd încheierea procesului de interfaţă din punct de vedere tehnologic.

Se observă că aceleaşi valori de gradienţi de potenţial se obţin pentru acelaşi material şi aceeaşi soluţie în intervale de timp cu atît mai mici, cu cît temperatura este mai ridicată.

Discutarea rezultatelor

Dependenţa gradientului de potenţial de electrod de timp, temperatură şi reţeta soluţiei de oxidare chimică permite aprecierea că o simplă analiză a valorilor acestuia poate preciza, cu anumite condiţii, parametrii tehnologici timp şi temperatură.

Se poate presupune că metoda este aplicabilă şi altor procese tehnologice privind acoperirile de suprafaţă, care produc pe suprafaţa pieselor pelicule de pasivitate cum ar fi fosfatarea, brunarea şi pasivizarea propriu-zisă.

Datele prezentate în lucrare demonstrează că metoda are valoare egală de utilizare pentru toate aliajele investigate. Urmărirea variaţiei potenţialului de electrod permite definirea temperaturii optime a procesului şi pentru aceasta durata de menţinere.

Tabelul 2

VITEZE DE VARIAȚIE A POTENȚIALULUI DE ELECTROD LA OXIDAREA CHIMICĂ A ALIAJULUI MARCA RZ5 ÎNTR-O SOLUȚIE CU 100g/1 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, 50g/1 $MnSO_4 \cdot H_2O$ și 50g/1 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, mV/min

T, °C \ t, min	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	75	100	150
40	8,1	1,7	—	—	1,4	—	—	—	—	—	1,9	—	0,9	1	0,48
60	16	8,2	7	5	—	—	1,1	1,5	—	1,1	—	—	0,5	0,06	—
80	49	15	1	—	—	1,4	—	—	0,6	—	—	0,1	—	0,2	0,25

Tabelul 3

VITEZE DE VARIAȚIE A POTENȚIALULUI DE ELECTROD LA OXIDAREA CHIMICĂ A ALIAJULUI MARCA GA9 ÎNTR-O SOLUȚIE CU 100 g/1 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, 50g/1 $MnSO_4 \cdot H_2O$ și $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, mV/min

T, °C \ t, min	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	75	100	150
40	11	6	2,2	1,1	—	—	1,7	—	—	—	—	1,6	—	1,2	0,5
60	6	9,5	10,7	—	—	2,8	1,25	—	0,7	—	—	0,5	—	—	—
80	14	20,6	1,3	—	—	1,5	—	—	0,6	—	—	0,3	—	0,2	—

Tabelul 4

VITEZE DE VARIAȚIE A POTENȚIALULUI DE ELECTROD LA OXIDAREA CHIMICĂ A ALIAJULUI MARCA MSRR 8014 ÎNTR-O SOLUȚIE CU 100g/1 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_20$,50g/1 $MnSo_4 \cdot H_2O$ ȘI 50 g/1 $MgSo_4 \cdot 7H_{20}$, mV/min

T, °C \ t, min	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	75	100	150
40	2,3	3,2	4,7	4,5	—	—	5	4,3	—	2,08	—	1,15	—	1,07	0,4
60	22,5	6,5	5,6	—	—	2,2	—	—	—	1,3	0,75	—	—	0,4	0,1
80	23,5	4,8	0,5	—	0,4	—	—	0,6	—	—	0,5	—	—	0,1	—

Cum s-a mai arătat, la temperaturi scăzute relativa stabilizare a potențialului de electrod are loc la timpi de menținere netehnologici, foarte mari, care comportă, în exploatarea utilajelor, productivități reduse (tabelele 2—4).

Temperaturile mari reclamă atenție ridicată în efectuarea operației de oxidare chimică, depășirea timpului necesar putînd destabiliza pelicula de pasivitate, rezultînd astfel acoperiri pulverulente, neaderente (fig. 4).

Pentru aliajele investigate temperatura optimă a procesului de oxidare în soluția 1 se apreciază a fi de 60°C. Timpul tehnologic necesar pentru o temperatură dată se situează la limita celor două domenii de valori ale vitezelor de variație a potențialului de electrod.

Delimitarea corectă a celor două domenii constituie problema de bază a metodei propuse. Experiența acumulată în oxidarea chimică a aliajelor de magneziu precum și datele de literatură recomandă ca valoare de referință viteza de 1mV/min. Depășirea în sens descrescător a acestei valori reprezintă, pentru aliajele de magneziu, îndeplinirea condiției de timp pentru soluția dată și temperatura aferentă.

Datele obținute în cazul soluției de oxidare 3 (fig. 5) avertizează asupra limitelor de utilizare a metodei. Soluțiile foarte active nu conservă proprietățile peliculei de pasivitate, suprafața se activează net, fiind greu de definit al doilea domeniu de valori de viteze de variație a potențialului de electrod și, în acest fel, a timpului tehnologic. De aici decurge o altă constatare asupra limitelor de utilizare a metodei propuse și anume că peliculele de pasivitate investigate trebuie să prezinte stabilitate în mediul de reacție.

Instabilitatea peliculelor de oxidare chimică realizate în soluții cu viteză mare de acțiune asupra substraturilor recomandă utilizarea în limita posibilităților, la oxidarea chimică a unor soluții cu acțiune mai lentă. Acest aspect este cu atît mai important, cu cît aliajele de magneziu prezintă

termodinamic o instabilitate ridicată. De altfel, practica industrială a reţinut ca soluţii tehnologice mai ales soluţii cu acţiune lentă de timpul „băii engleze". În acest caz pelicula de oxidare este compactă, aderentă şi stabilă în soluţia de lucru, iar procesul poate fi uşor investigat prin urmărirea gradienţilor de potenţial de electrod.

Prin această tehnică experimentală rezultă, în cazul soluţiei 1, pentru mărcile RZ5 şi GA9, următorii timpi tehnologici în raport cu temperatura de lucru (tabelele 2, 3):

Temperatură, °C	Timp, min.
40	1,5 h
60	35
80	15

Marca de aliaj MSRR 8 014 reclamă, la 60°C un timp de menţinere mai mare, respectiv, de o oră, (tabelul 4).

Intervalele de timp stabilite mai sus, pe baza luării în considerare a momentului atingerii unor gradienţi de potenţial unitari sau subunitari, sînt în bună concordanţă cu datele de literatură. Timpul este mai mare, totuşi, decît cel recomandat de literatură [3] pentru oxidarea la 40°C, aceasta permiţînd observaţia că este posibil ca oxidarea în soluţia 1, la 40°C, să nu fie completă la o menţinere mai scurtă de 1,5±2 h.

Concluzii

Modificarea proprietăţilor suprafeţei în timpul oxidării chimice a pieselor din materiale metalice în vederea protecţiei anticorosive este reflectată şi de schimbarea valorii potenţialului de electrod măsurat la interfaţa piesă-soluţie.

Pornindu-se de la premisa că încheierea procesului de oxidare este marcată de o stabilizare relativă a potenţialului de electrod, în lucrare s-au stabilit corelaţii între gradientul potenţialului de electrod

Tabelul 5

VITEZE DE VARIAŢIE A POTENŢIALELOR DE ELECTROD ÎN TIMPUL UNEI OXIDĂRI CHIMICE, ÎNTR-O SOLUŢIE CU 40g/l $K_2Cr_2O_7$ ŞI 20g/l $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, LA 80°C, mV/min

Material \ t, min	5	10	15	20	25	30	35	40
GA 9	25,3	30,4	9,5	—	0,46	—	—	—
RZ 5	64	19	8	4,25	1,5	1,25	0,4	0,6
MSRR8014	27	12	5,5	3	1,8	—	0,8	0,6

şi parametrii tehnologici timp şi temperatură în cazul mărcilor de aliaje de magneziu MSRR 8 014, RZ5 şi GA9.

Optimizarea parametrilor tehnologici timp şi temperatură prin măsurători de potenţial este posibilă şi în cazul oxidării chimice a altor sisteme metalice aliate.

Măsurătorile efectuate utilizînd un electrod de referinţă de calomel au evidenţiat pasivizarea suprafeţei după intervale de timp diferite în raport cu reţeta utilizată şi cu temperatura soluţiei.

Se propune, pentru stabilirea timpului tehnologic al operaţiei de oxidare chimică a aliajelor de magneziu, luarea în considerare a intervalului în care gradientul potenţialului de electrod $\Delta E/\Delta t$, mV/min, devine subunitar.

Metoda propusă este limitată la investigarea proceselor de oxidare mai lente şi cu formare de pelicule de pasivitate stabile în soluţiile de lucru.

Bibliografie

1. * * * „Techniques of Metals Research", (Ed. R. F. Bunshah, R. A. Rapp), John Willey and Sons. Inc., 1970, p. 584.
2. ANDONIANŢ, G., BAY, E. şi GHERMAN, C., „Protejarea materialelor metalice prin oxidare şi fosfatare", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976, p. 179,
3. EMLEY, E. F., „Principles of Magnesium Technology", Pergamon Press, Oxford, Londra, 1970, p. 421.

Intrat în redacţie: 20.XI.1989.

VASILE DIACONESCU
MARIA RĂDULESCU
IOANA PÎRVAN
TEODORU ŞTEFAN

Coroziunea aliajului Zy-4 în prezența ionului de fluor

C.Z.: 620. 193: 549 16

Lucrarea prezintă date privind comportarea aliajului Zy-4 în mediu neutru şi bazic, în prezența ionilor de fluor. Se prezintă influența cationilor de sodiu şi litiu prezenți în mediu de reacție. Sînt corelate concentrația ionilor de fluor, temperatura, cu potențialele de inițiere a pitturilor.

The paper presents data regarding the behaviour of the Zy-4 alloy in a neutral or basic medium, in the presence of fluorine ions. The influence of the sodium and lithium cations in the reaction medium is presented. The concentration of the fluorine ions is correlated to the temperature and to the initiation potentials of the pitts.

Работа содержит данные относительно поведения сплава Zy-4 в нейтральной и щёлочной среде, в присутствии ионов фтора. Представлено влияние катионов натрия и лития, присутствующих в реакционной среде. Коррелированы концентрация ионов фтора, температура и потенциалы инициирования питов.

Comportarea la coroziune a aliajelor de zirconiu s-a studiat în diferite medii şi la diferite temperaturi, în funcție de condițiile în care ele operează în centralele nucleare [1—5].

În mod accidental, mediul se poate contamina cu substanțe provenite din degradarea unor componente din teflon existente în centrale nucleare. Fluorurile influențează mult cinetica reacțiilor anodice ale zirconiului în mediu neutru. Accelerarea procesului de coroziune, care rezultă în urma adăugării de fluoruri, se datorează formării unor compuşi foarte solubili de tip M_2ZrF^6 [5].

Cunoaşterea limitelor concentrațiilor mici de fluor, la care nu are loc procesul de coroziune, este de mare importanță în procesul de exploatare a centralelor nucleare. Influența sinergetică a fluorului, în prezența mediului bazic de LiOH, pH = 10,5, este de interes.

Această lucrare prezintă influența ionului de fluor asupra comportării la coroziune pitting în mediu neutru şi bazic asupra aliajului Zy-4.

Modul de lucru şi partea experimentală

Probele testate s-au preparat din aliaj de Zy-4 [8] sub formă cilindrică cu suprafața de 5,3 cm². Înainte de testare, probele au fost şlefuite pe hîrtie abrazivă pînă la granulație de 1 000 şi apoi au fost degresate.

Soluțiile pentru testare s-au preparat utilizînd reactivi Merck de NaF, LiF, LiOH şi apă demineralizată de conductivitate mai mică de 0,5 μS. Dezaerarea soluției s-a efectuat cu argon de puritate 99,99% timp de 1 h.

Probele de Zy-4 s-au testat la concentrații variabile de NaF şi LiF în mediu neutru sau bazic de LiOH (pH = 10,5).

Testele electrochimice s-au efectuat cu un sistem electrochimic Princepton Applied Research model 273, utilizînd software model 332, cuplate on-line cu microcalculatorul Apple II e, imprimanta Epson 85 şi celula electrochimică de coroziune K 0047.

Electrozii testați electrochimic au fost supuşi testului de recepție prin autoclavizare la 400°C şi 105 atm., timp de 72 h în apă demineralizată cu conductivitate de 0,5 uS [6].

Deoarece în prezența ionilor de fluor apare coroziunea pitting, s-a utilizat tehnica polarizării ciclice [7]. Toate curbele de polarizare s-au efectuat cu o viteză de baleiere de 1 mV/s. Pentru determinarea parametrilor coroziunii pitting s-a utilizat tehnica potențiostatică şi galvanostatică [8].

Interpretarea rezultatelor

În figurile 1—8 sînt prezentate curbele de polarizare ciclică ale aliajului Zy-4 în diverse medii. Din analiza potențialelor de inițiere a pitturilor prezentate în tabelul 1 şi a diagramelor experimentale se observă că la concentrația de 0,1 p.p.m. fluor în mediu neutru şi la 20°C nu apare coroziune pitting atît în mediu de NaF (fig. 1, *a*), cît şi în mediu de LiF (fig. 2, *a*). Se constată că în mediu bazic de LiOH, pînă la pH = 10,5, la aceleaşi concentrații apare coroziune pitting. Aceasta s-ar datora efectului sinergetic al ionilor de fluor şi hidroxil (fig. 3, *a* şi fig. **4**, *a*).

Chim. VASILE DIACONESCU, chim. MARIA RĂDULESCU, ing. IOANA PÎRVAN şi ing. TEODORU, ŞTEFAN Institutul de Reactori Nucleari Energetici — Pitești.

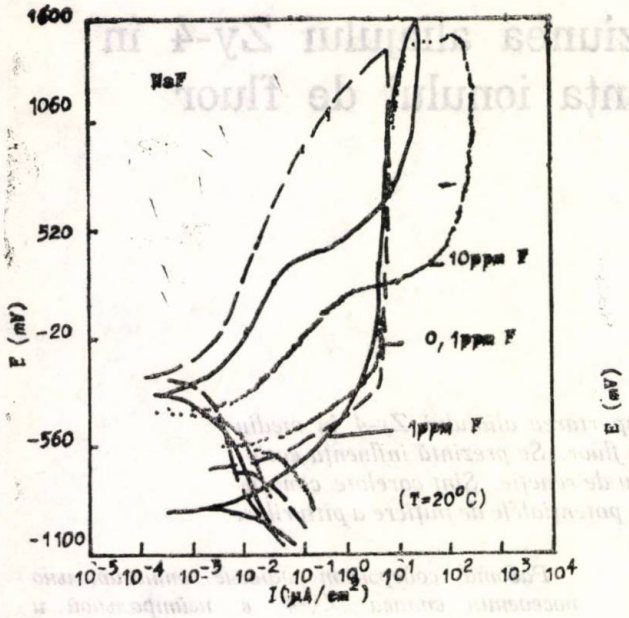


Fig. 1. Curbele de polarizare ciclică ale Zy- 4 în mediu de NaF la 20°C:
a — 0,1 p.p.m., *b* — 1 p.p.m.; *c* — 10 p.p.m. de fluor.

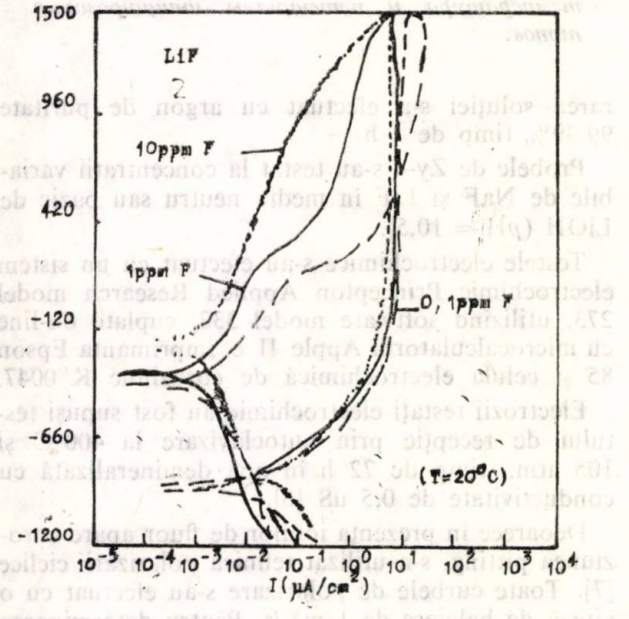


Fig. 2. Curbele de polarizare ciclică ale Zy- 4 în mediu de LiF la 20°C:
a — 0,1 p.p.m. *b* — 1 p.p.m., *c* — 10 p.p.m. de fluor

În aceleaşi concentraţii de fluor, dar la temperatura de 80°C, apare coroziune pitting în mediu neutru, în cazul fluorului provenit din fluorură de litiu, potenţialul de iniţiere a pittului avînd valori mai electropozitive (+800 mV) (fig. 6, *a*). Procesul este accelerat în mediu bazic (fig. 7, *a* şi fig. 8, *a*), aceasta rezultînd şi din valorile potenţialelor de iniţiere a pitturilor, care sînt mai electronegative în mediu bazic, la aceeaşi temperatură.

Totodată, se observă o deplasare a curentului maxim în funcţie de concentraţie, de natura cationului (fig. 9—10), de temperatură (fig. 11—12) şi de mediu (fig. 13).

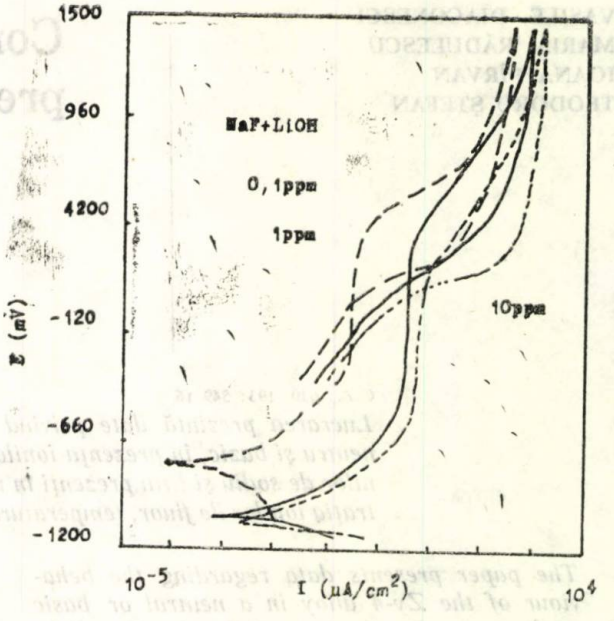


Fig. 3. Curbele de polarizare ciclică ale Zy- 4 în mediu de NaF + LiOH, *p*H — 10,5 la:
a — 0,1 p.p.m., *b* — 1 p.p.m. şi *c* — 10 p.p.m. de fluor.

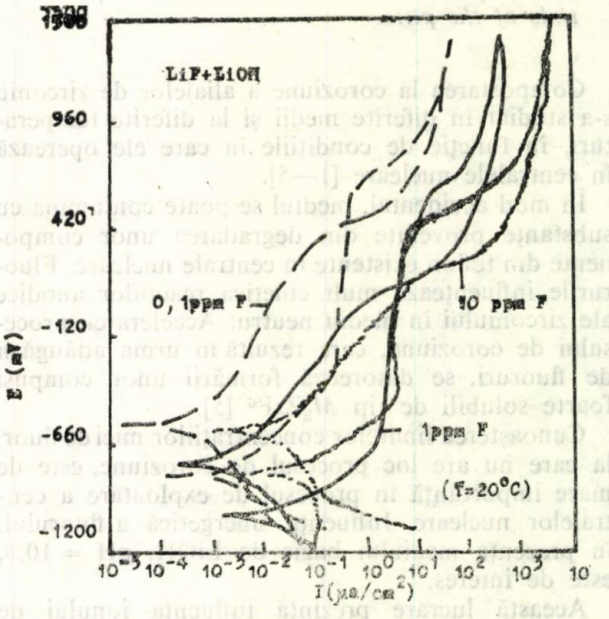


Fig. 4. Curbele de polarizare ciclică ale Zy- 4 în mediu de LiF + LiOH, *p*H = 10,5:
a — 0,1 p.p.m., *b* — 1 p.p.m., *c* — 10 p.p.m. de fluor

Efectul cationilor de sodiu şi litiu se observă în figurile 9 şi 10. Se constată o deplasare a potenţialului de iniţiere a pitturilor spre valori mai electronegative în cazul cationului de sodiu, atît în mediu neutru, cît şi în mediu bazic.

Efectul temperaturii (fig. 11—12) evidenţiază valori mai ridicate ale curentului maxim la temperatura de 80°C, atît în mediu neutru, cît şi în mediu bazic. Potenţialele de iniţiere a pitturilor sînt mai electronegative la 80°C, ceea ce implică o accelerare a procesului de coroziune cu creşterea temperaturii.

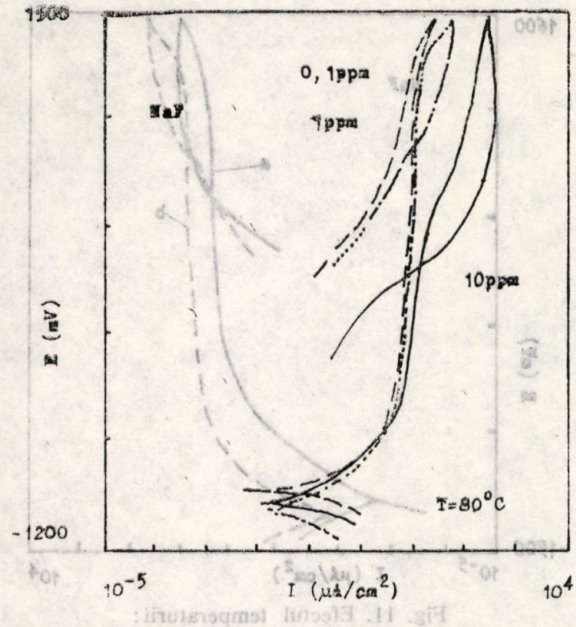


Fig. 5. Curbele de polarizare ciclică ale Zy- 4 în mediu de NaF la 80°C:

a — 0,1 p.p.m.; *b* — 1 p.p.m., *c* — 10 p.p.m. de fluor

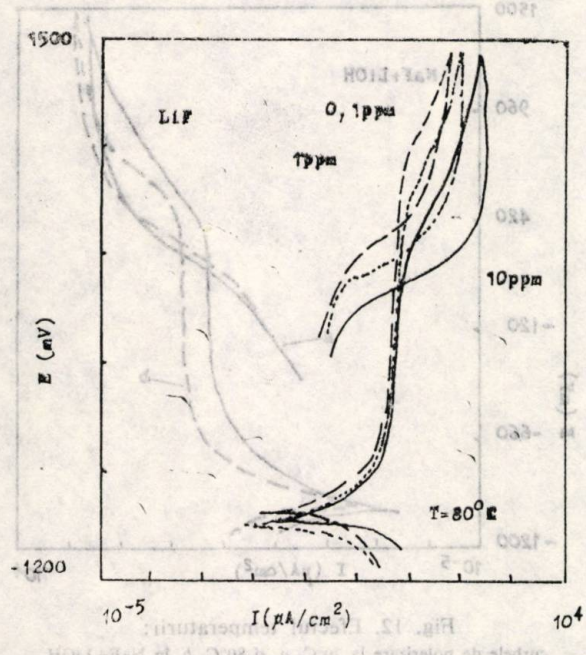


Fig. 6. Curbele de polarizare ciclică ale Zy- 4 în mediu de LiF la 80°C:

a — 0,1 p.p.m..; *b* — 1 p.p.m..; *c* — 10 p.p.m.

Valorile de potențial mai electronegative precum și densitățile de curenți ridicate, rezultate la potențialele de întoarcere în mediu bazic (fig. 13), sînt atribuite filmelor de oxid formate care se dizolvă mai ușor în mediu bazic decît în mediu neutru, fapt ce este evidențiat și de diagrama potențial — *p*H [2].

Faptul că la concentrații scăzute de fluor în mediu neutru nu are loc procesul de coroziune, se datorează fenomenului de autopasivare a aliajului de Zy-4 [8], care are potențiale mai electronegative în stare staționară față de potențialul zirconiului pur.

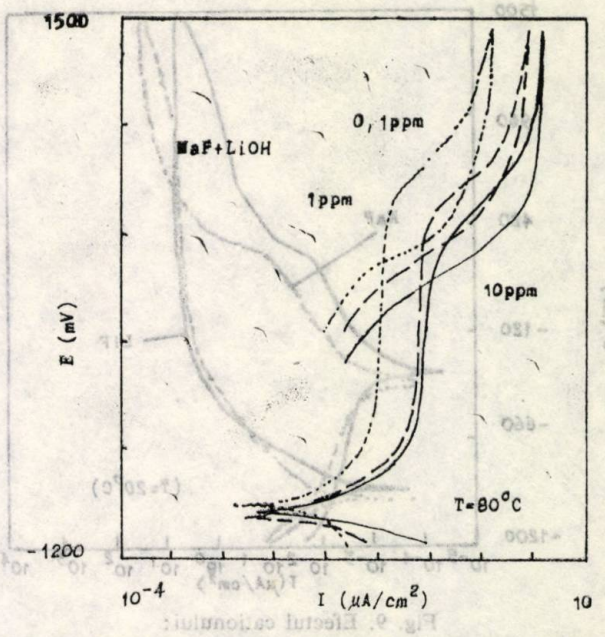


Fig. 7. Curbele de polarizare ciclică ale Zy- 4 în mediu de NaF+LiOH, *p*H = 10,5, la 80°C:

a — 0,1 p.p.m..; *b* — 1 p.p.m..; *c* — 10 p.p.m. de fluor

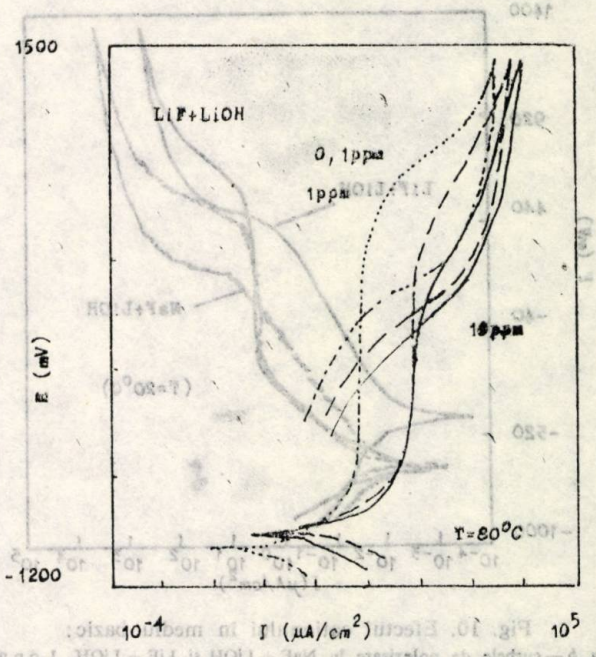


Fig. 8. Curbele de polarizare ciclică ale Zy- 4 în mediu de LiF+LiOH, *p*H = 10,5, la 80°C:

a — 0,1 p.p.m..; *b* — 1 p.p.m..; *c* — 10 p.p.m. de fluor

Din analiza datelor prezentate în tabelul 1 asupra potențialului de inițiere a pitturilor, se observă o variație a potențialelor în funcție de concentrația atît în mediu neutru, cît și în mediu bazic spre valori electronegative în raport cu creșterea concentrației de ioni de fluor. Aceste variații se supun unei legi liniare de tipul: $\varepsilon_i = B + A \lg C_i$, unde:

ε_i — potențialul de inițiere a pittului pentru o anumită concentrație de fluor;

B — potențialul de inițiere pentru 1 p.p.m. fluor;

A — variația de potențial în funcție de concentrație;

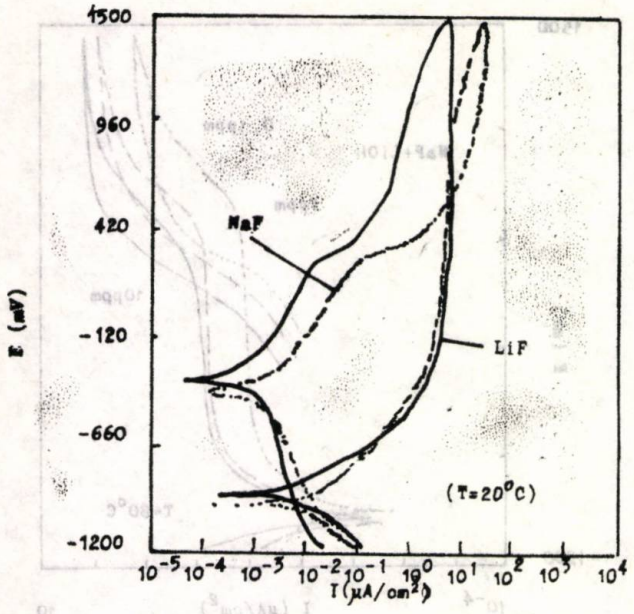


Fig. 9. Efectul cationului:
curba de polarizare a Zy-4 în mediu de NaF şi LiF, 1 p.p.m., la 20°C

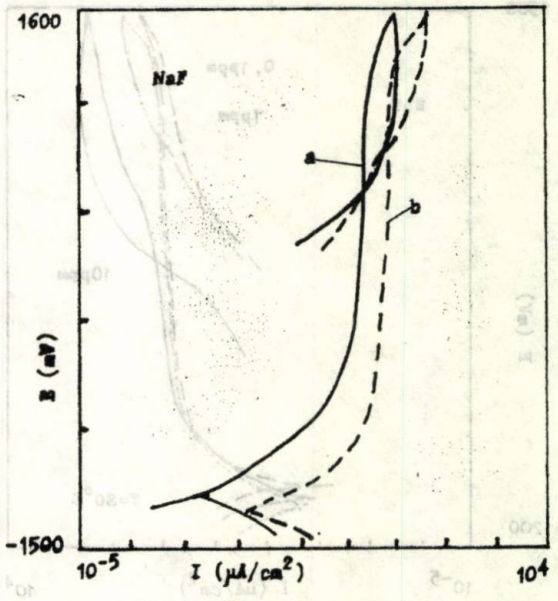


Fig. 11. Efectul temperaturii:
curbele de polarizare la 20°C, *a*, şi 80°C, *b*, de NaF.

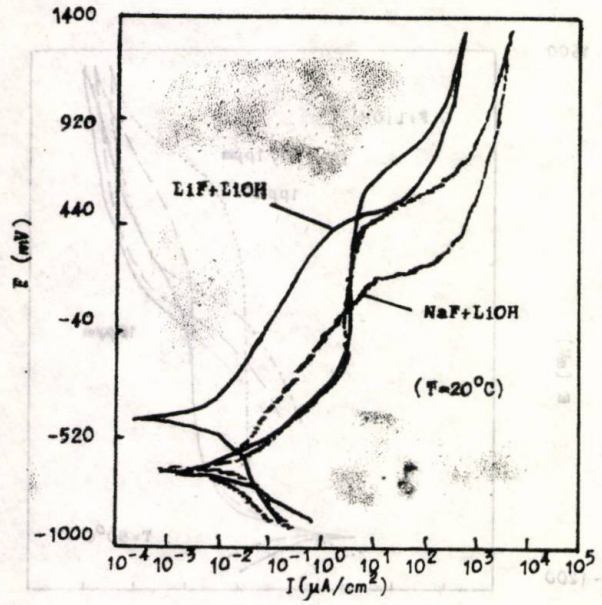


Fig. 10. Efectul cationului în mediu bazic:
a, *b* — curbele de polarizare în NaF + LiOH şi LiF + LiOH, 1 p.p.m., la 20°C

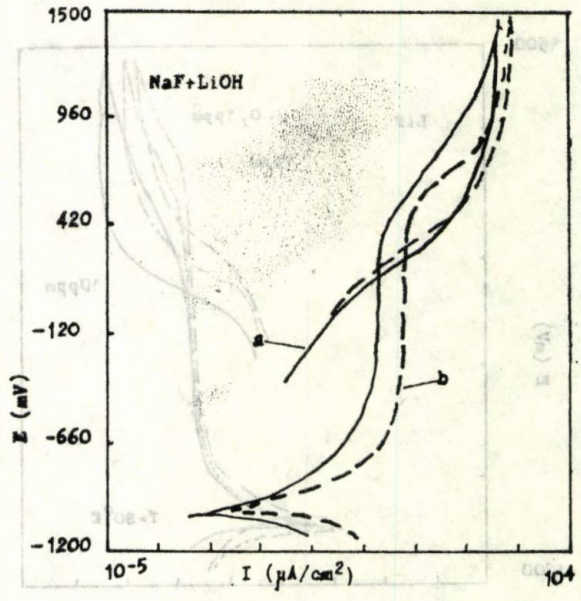


Fig. 12. Efectul temperaturii:
curbele de polarizare la 20°C, *a*, şi 80°C, *b*, în NaF+LiOH

C_f — concentraţia ionilor de fluor.

Se constată că variaţia potenţialului de iniţiere (fig. 14) în funcţie de concentraţie este specifică cationului, mediului neutru sau bazic şi o funcţie de temperatură (tabelul 2).

După testarea electrochimică, probele au fost autoclavizate pentru a fi supuse testului de recepţie (b). S-a constatat că nici una din probele testate electrochimic în condiţiile menţionate nu au îndeplinit cerinţele de calitate şi se observă (tabelul 1) că există o corelaţie între creşterea greutăţii şi variaţiile de concentraţie. Creşterea concentraţiei de ioni de fluor implică o creştere a greutăţii proporţională cu aceasta, în concordanţă cu rezultatele electrochimice.

Concluzii

În urma testării electrochimice a probelor de Zy-4 în mediu neutru şi bazic de LiOH, la *p*H = 10,5, în prezenţa ionilor de fluor, se pot trage următoarele concluzii:

— la concentraţii sub 0,1 p.p.m. de ioni de fluor la 20°C, în mediu neutru, nu are loc procesul de coroziune pitting în prezenţa ionilor de fluor, în schimb, în mediu bazic, în aceleaşi condiţii, apare coroziune pitting;

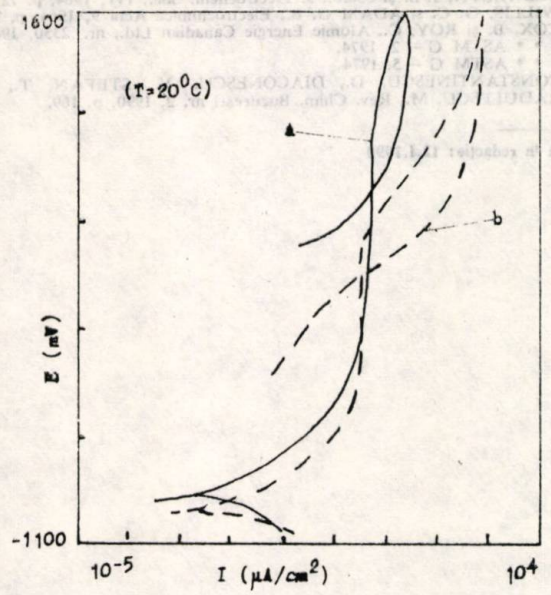


Fig. 13. Efectul mediului (20°C):
a — curba de polarizare în NaF, 1 p.p.m., *b* — curba de polarizare în NaF+LiOH, 1 p.p.m.

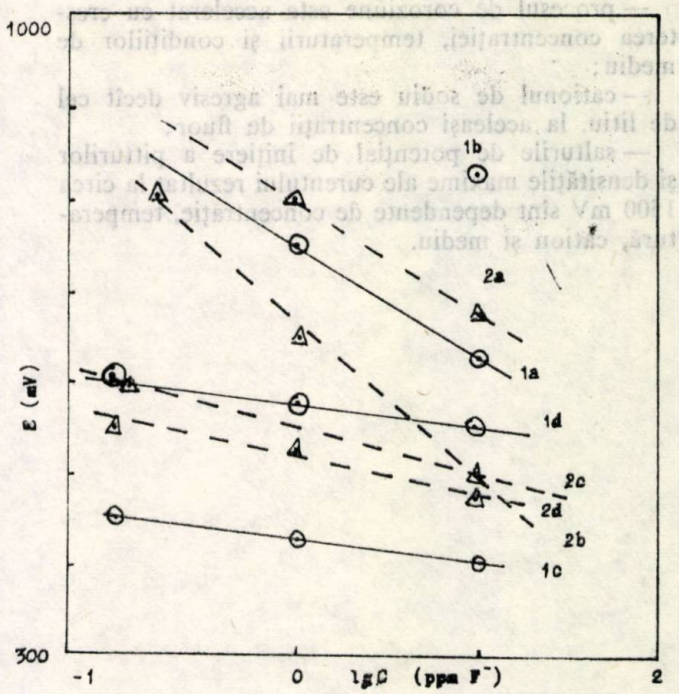


Fig. 14. Variațiile potențialului de inițiere a pitturilor în funcție de concentrația ionilor de fluor:
1a — NaF, 20°C; 1c—NaF+LiOH, 20°C; *2a*—NaF, 80°C; *2c*—NaF+LiOH, 80°C; 1*b* — LiF, 20°C; 1*d* — LiF+LiOH, 20°C; 2*b* — LiF, 10°C; 2*d* — LiF+LiOH.

Tabelul 1

Mediu	Conc., p.p.m. F^-	$T = 20°C$			$T = 80°C$		
		εi, mV	εp, mV	ΔG, mg/dm²	εi, mV	εp, mV	ΔG, mg/dm²
NaF	0,1	—	—	18,253	—	—	—
	1	750	670	22,354	800	700	28,708
	10	625	440	26,821	675	500	49,850
LiF	0,1	—	—	21,815	800	730	23,601
	1	—	—	21,545	650	600	23,647
	10	825	680	24,280	500	440	25,413
NaF+ LiOH	0,1	450	400	17,675	600	500	—
	1	425	380	30,807	550	450	28,465
	10	100	350	42,705	500	420	45,890
LiF+ LiOH	0,1	600	490	28,169	550	510	25,628
	1	575	420	30,480	525	500	33,946
	10	550	400	35,890	475	425	49,985

Tabelul 2

Variația potențialului de inițiere	NaF		LiF		NaF + LiOH		LiF + LiOH	
	$T = 20°C$	$T = 80°C$	$T = 20°C$	$T = 80°C$	$T = 20°C$	$T = 80°C$	$T = 20°C$	$T = 80°C$
$\Delta\varepsilon$, mV	125	125	—	15	25	50	25	35

— procesul de coroziune este accelerat cu creşterea concentraţiei, temperaturii şi condiţiilor de mediu;

— cationul de sodiu este mai agresiv decît cel de litiu, la aceleaşi concentraţii de fluor;

— salturile de potenţial de iniţiere a pitturilor şi densităţile maxime ale curentului rezultat la circa 1500 mV sînt dependente de concentraţie, temperatură, cation şi mediu.

Bibliografie

1. GOHR, H. şi KALSH, E., Corrosion Sc. 9, 1969, p. 329.
2. POURBAIX, M., „Atlas of Electrochemical Equilibria" (ed). Cebelcor, Bruxelles, 1968, p. 283.
3. LLEWELYN, J. S. şi colab., J. Electrochem. Soc., 111, 1964, p. 78.
4. WILLIS, G. C. şi ADAM G. B., Electrochimica Acta 9, 1964, p. 79.
5. COX, B. şi ROY, C., Atomic Energie Canadian Ltd., nr. 2350, 1965.
6. * * * ASTM G – 2, 1974.
7. * * * ASTM G – 5, 1974.
8. CONSTANTINESCU, D., DIACONESCU, V., ŞTEFAN, T., şi RĂDULESCU, M., Rev. Chim. Bucureşti nr. 2, 1990, p. 169.

Intrat în redacţie: 12.I.1990

cronică

A 77-a sesiune a conferinţei internaţionale a muncii

La cea de-a 77-a sesiune a conferinţei internaţionale a muncii care a avut loc la 27 iunie 1990 la Geneva, au fost stabilite noi norme internaţionale asupra muncii în schimbul III (de noapte) şi asupra utilizării produselor chimice cu grad înalt de periculozitate. Conferinţa a adoptat, pe această temă, o convenţie nouă prin care se propun măsuri specifice în favoarea femeilor care lucrează în schimbul de noapte în vederea protejării sănătăţii lor, acordării protecţiei maternităţii, şi de a le uşura responsabilităţile familiale şi sociale. Noua recomandare stabilită într-un protocol, care revizuieşte convenţia nr. 89 din 1948, prevede că modificările duratei perioadei de noapte şi derogările în ceea ce priveşte interzicerea serviciului de noapte pentru femei în industrie, pot fi introduse prin decizii ale autorităţilor competente: guvern, minister sau administraţia tutelară. Derogările pot fi introduse în condiţii specifice, fie la nivelul unei ramuri de activitate sau a unei profesiuni determinate, fie în una sau mai multe întreprinderi determinate.

Cea de-a doua normă se referă la utilizarea produselor chimice. Conferinţa a adoptat o convenţie şi o recomandare internaţională şi are în vedere prevenirea îmbolnăvirilor şi leziunilor profesionale datorate produselor chimice sau reducerea accidentelor. Principalele mijloace preconizate prin convenţie pentru a atinge aceste obiective sînt: cercetarea tuturor produselor pentru determinarea gradului de periculozitate pe care îl prezintă; elaborarea unui sistem care să permită directorilor (patronilor) de a obţine de la furnizori informaţiile necesare, pentru aplicarea unor programe eficiente de protecţie; punerea la dispoziţia muncitorilor a informaţiilor pentru ca aceştia să poată participa eficient la aceste programe. Autorităţile, care ratifică convenţia, trebuie să se consulte cu conducătorii organizaţiilor şi a muncitorilor, să elaboreze, să aplice şi să revadă periodic o politică coerentă de securitate în utilizarea produselor chimice în timpul muncii. Autorităţile competente au autorizaţia să interzică sau să limiteze utilizarea diferitelor produse, dacă se justifică prin motive de securitate şi de sănătate.

Măsurile de protecţie şi de prevenire enumerate prin convenţie, comportînd sisteme şi criterii de clasificare specifice tuturor produselor chimice, cuprind: obligaţia de etichetare a produselor periculoase, fişe de date de securitate comportînd informaţii esenţiale, detaliate, asupra identificării acestor produse, furnizorii lor, clasificarea lor, pericolul care îl prezintă, precauţiile şi măsurile de urgenţă care trebuiesc luate. Convenţia aminteşte responsabilităţile furnizorilor şi detaliază pe cele ale cadrelor de conducere ale utilizatorilor în domeniul identificării produselor, expoziţiilor, controlului operaţional, eliminării reziduurilor, informaţiilor. Abordînd datoriile şi drepturile lucrătorilor, textul prevede o clauză prin care se menţionează cine are dreptul să ia hotărîri în ceea ce priveşte pericolul rezultat din utilizarea unor produse chimice, în vederea evitării oricărui risc, pentru securitatea şi sănătatea lucrătorilor.

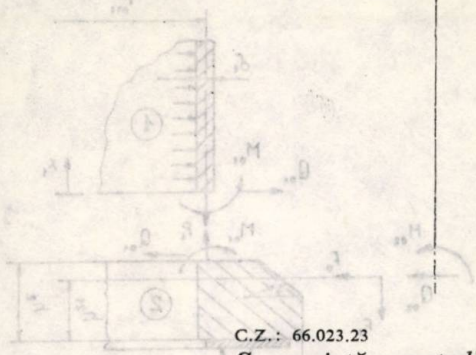
Dacă într-un stat membru exportator, utilizarea produselor chimice periculoase este total sau parţial interzisă, acest stat trebuie să informeze toate ţările în care exportă aceste produse. Recomandările precizează ansamblul acestor dispoziţii şi propune măsuri practice pentru aplicarea convenţiei.

Travail et Securité, sep. 1990, p. 491.

L.P

RADU I. IATAN
CARMEN FILIMON

Calculul asamblărilor cu flanşe şi cleme. I



C.Z.: 66.023.23

Se prezintă o metodă originală de analiză a unei asamblări cu cleme, tip Grayloc. În această primă parte, pe baza ecuaţiilor de continuitate a deformaţiilor, se exprimă modalitatea de determinare a sarcinilor de legătură, necesare pentru evaluarea stării de tensiuni din elementele componente. Metoda propusă, ţinînd seama de acţiunea suprapresiunii, a temperaturii şi a greutăţii, permite, totodată, şi luarea în calcul a forţelor dezvoltate în traseele de conducte.

An original analysis method of a Grayloc clams assembly is presented. This first section, starting from the deformation continuity equation, expresses the model of the determination of the connection loads, necessary for the estimation of the stress in the components. Considering the action of the overpressure, of the temperature and of the weight, the proposed method makes possible the calculation of the forces which develop in the pipe courses.

Представлен оригинальный метод анализа монтажа с клемами типа Грэйлок. В этой первой части на основе уравнений контиальности деформаций выражается способ определения нагрузок присоединения, необходимых для оценки напряжений в составляющих элементах. учитывая действие сверхдавления, температуры и веса, предложенный метод позволяет также учесть силу, развитию в сети трубопроводов.

În multe cazuri practice există necesitatea strîngerii sau a demontării rapide a unor asamblări cu flanşe, în special cele prevăzute la unele racorduri. În acest sens, s-a impus asamblarea tip Grayloc, constituită, în principal, din inelele propriu-zise ale flanşelor, din garnitura pentru etanşare şi din două semicleme (sau semibrăţări) strînse cu şuruburi (fig. 1). Se remarcă comprimarea uniformă a garniturii pentru etanşare în direcţie circulară, deosebit de importantă pentru asigurarea etanşeităţii sistemelor sub presiune care lucrează, în special, cu gaze toxice, letale sau explozive.

Lucrarea îşi propune să stabilească starea de solicitare (de deformare şi de tensiuni) dezvoltată în elementele constructive ale asamblării analizate. Se acceptă, pentru aceasta, ipotezele simplificatoare caracteristice învelişurilor de revoluţie, solicitate în domeniul elastic, respectiv, teoria plăcilor plane şi a inelelor. Se menţionează, totodată, că elementul cilindric 4 este considerat scurt [1] şi ca atare se

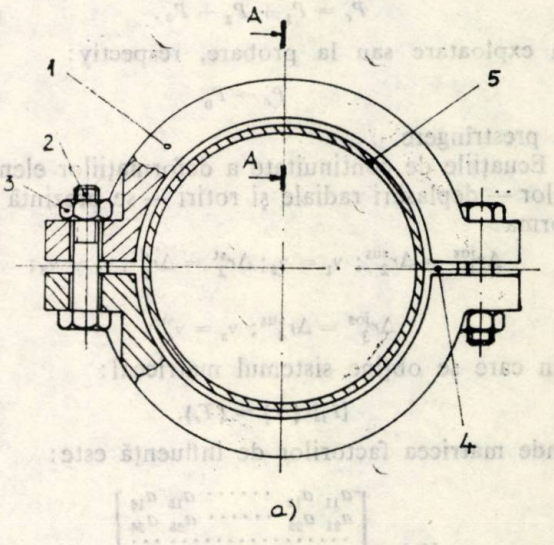


Fig. 1. Asamblare cu flanşe şi cu cleme inelare:
1 — clemă; *2* — şurub; *3* — piuliţă; *4* — inelul flanşei; *5* — ţeavă.

Dr. ing. RADU I. IATAN, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Mecanică.
Ing. CARMEN FILIMON, I.U.C.F., Rîmnicu-Vîlcea.

ia în calcul influenţa reciprocă a sarcinilor de contur. De reţinut că în lucrarea [2], deşi se propune optimizarea constructivă a unei astfel de asamblări, nu se ţine seama de efectul menţionat anterior. Pe de altă parte nu se ia în discuţie nici încărcarea elementelor constructive, aşa cum se prezintă în lucrarea de faţă. Pentru aceasta s-a studiat o asamblare cu flanşe identice, rezultînd, în acest fel, o solicitare simetrică a elementelor constructive componente. Această stare de lucruri duce în final la un număr mai redus de necunoscute (sarcinile de legătură). Modul de abordare expus în continuare poate fi dezvoltat, fără dificultăţi, şi la o construcţie asimetrică.

I. Studiu teoretic

1. *Starea de deformare*

Pentru analizarea stării de deformare a fiecărui element component al asamblării, se procedează la separarea acestora ca în figura 2 şi luarea în consideraţie a sarcinilor exterioare (presiuni, temperaturi, greutăţi) şi a celor interioare de legătură (eforturi tăietoare şi momente încovoietoare unitare). În această ordine de idei efortul axial P_1 poate conţine atît efectul presiunii interioare şi/sau exterioare relative, cît şi al altor forţe (de exemplu greutăţi, trageri sau împingeri dezvoltate de deformaţiile împiedicate ale traseelor de conducte). Astfel:

$$P_1 = \frac{1}{2} r_{m_1} p \pm \frac{F_{ax}}{2\pi r_{m_1}} \tag{1}$$

Neglijînd aspectele de contact hertzian şi amortizările inerente, se consideră mai departe $P_1 = P_4$. Ţinînd seama de teşiturile prevăzute la inelele flanşelor şi la inelele clemelor (fig. 2), se dezvoltă pe suprafeţele de contact eforturile:

$$F_0 = P_e \operatorname{tg}\alpha;\ F_v = P_e, \tag{2}$$

unde:

$$P_e = P_1 + P_2 + P_3, \tag{2.1}$$

în exploatare sau la probare, respectiv:

$$P_e \to P_0 \tag{2.2}$$

la prestrîngere.

Ecuaţiile de continuitate a deformaţiilor elementelor — deplasări radiale şi rotiri — se prezintă sub forma:

$$\Delta r_1^{jos} = \Delta r_2^{sus};\ \nu_1 = \nu_2;\ \Delta r_2^{st} = \Delta r_3^{dr};\ \nu_2 = \nu_3;$$
$$\Delta r_3^{jos} = \Delta r_4^{sus};\ \nu_3 = \nu_4^{sus}, \tag{3}$$

din care se obţine sistemul matriceal:

$$[F_t]\cdot\{N\} = \{T_e\}, \tag{4}$$

unde matricea factorilor de influenţă este:

$$[F_t] = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{15} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{25} & a_{26} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{51} & a_{52} & \cdots & a_{55} & a_{56} \\ a_{61} & a_{62} & \cdots & a_{65} & a_{66} \end{bmatrix}; \tag{5}$$

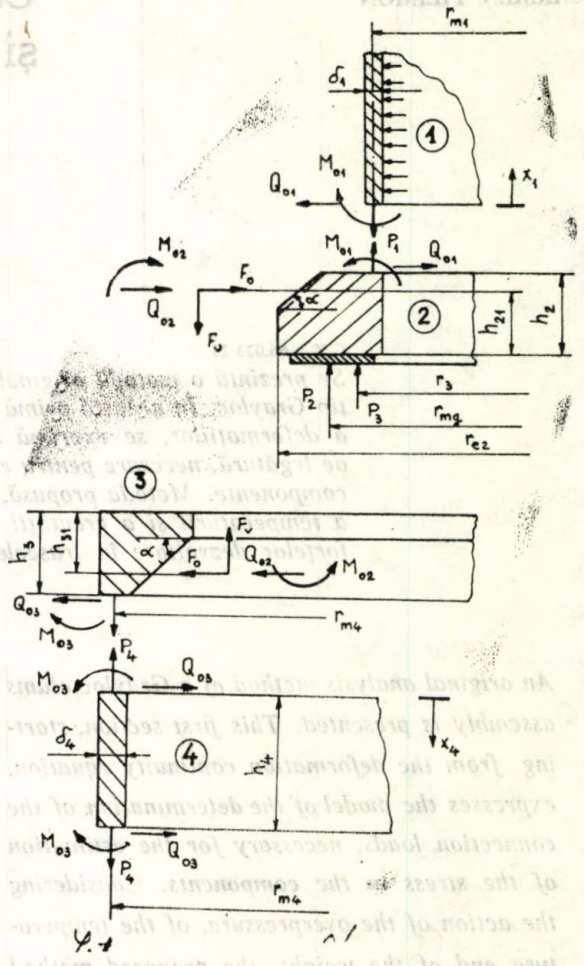


Fig. 2. La calculul deformaţiilor.

vectorul transpus al eforturilor tăietoare şi al momentelor unitare incovoietoare de legătură are forma:

$$\{N\} = \{Q_{01}, M_{01}, Q_{02}, M_{02}, Q_{03}, M_{03}\}^T, \tag{6}$$

în timp ce vectorul transpus al termenilor liberi — deplasări radiale şi rotiri datorită sarcinilor exterioare — este:

$$\{T_e\} = \{a_{17}, a_{27}, \cdots, a_{67}\}^T. \tag{7}$$

Expresiile factorilor de influenţă sînt:

$$a_{11} = -\frac{1}{2k_1^3 D_1} - \frac{1}{4} f_2 h_2^2 - f_4 \cdot \frac{r_{m1}}{r_{m2}};$$

$$a_{12} = -\frac{1}{2k_1^2 D_1} + \frac{1}{2} f_2 h_2 \frac{r_{m1}}{r_{m2}};$$

$$a_{13} = -\frac{1}{2} f_2 h_2 \left(h_{21} - \frac{1}{2} h_2\right) - f_4 \cdot \frac{r_1}{r_{m2}};$$

$$a_{14} = -\frac{1}{2} f_2 h_2 \frac{r_1}{r_{m2}};$$

$$a_{15} = 0;$$

$$a_{16} = 0;$$

$$a_{21} = -\frac{1}{2k_1^2 D_1} + \frac{1}{2} f_2 h_2 ;$$

$$a_{22} = -\frac{1}{k_1 D_1} - f_2 \cdot \frac{r_{m1}}{r_{m2}} ; \qquad (8)$$

$$a_{23} = f_2 \left(h_{21} - \frac{1}{2} h_2 \right);$$

$$a_{24} = f_2 \cdot \frac{r_1}{r_{m2}} ;$$

$$a_{25} = 0;$$

$$a_{26} = 0;$$

$$a_{31} = f_5 \cdot \frac{r_{m1}}{r_{m2}} + \frac{1}{2} f_2 h_2 \left(h_{21} - \frac{1}{2} h_2 \right);$$

$$a_{32} = -f_2 \cdot \frac{r_{m1}}{r_{m2}} \left(h_{21} - \frac{1}{2} h_2 \right);$$

$$a_{33} = f_5 \cdot \frac{r_1}{r_{m2}} + f_2 \left(h_{21} - \frac{1}{2} h_2 \right)^2 + f_6 \cdot \frac{r_1}{r_{m3}} + f_3 \left(h_{31} - \frac{1}{2} h_3 \right)^2 ;$$

$$a_{34} = f_2 \cdot \frac{r_1}{r_{m2}} \left(h_{21} - \frac{1}{2} h_2 \right) - f_3 \cdot \frac{r_1}{r_{m3}} \left(h_{31} - \frac{1}{2} h_3 \right);$$

$$a_{35} = f_6 \cdot \frac{r_{m4}}{r_{m3}} + \frac{1}{2} f_3 h_3 \left(h_{31} - \frac{1}{2} h_3 \right);$$

$$a_{36} = f_3 \left(h_{31} - \frac{1}{2} h_3 \right) \frac{r_{m4}}{r_{m3}};$$

$$a_{41} = -\frac{1}{2} f_2 h_2;$$

$$a_{42} = f_2 \cdot \frac{r_{m1}}{r_{m2}} ;$$

$$a_{43} = -f_2 \left(h_{21} - \frac{1}{2} h_2 \right) + f_3 \left(h_{31} - \frac{1}{2} h_3 \right);$$

$$a_{44} = -f_2 \cdot \frac{r_1}{r_{m2}} - f_3 \cdot \frac{r_1}{r_{m3}};$$

$$a_{45} = \frac{1}{2} f_3 h_3 ;$$

$$a_{46} = f_3 \cdot \frac{r_{m4}}{r_{m3}};$$

$$a_{51} = 0;$$

$$a_{52} = 0;$$

$$a_{53} = -f_7 \cdot \frac{r_1}{r_{m3}} - \frac{1}{2} f_3 h_3 \left(h_{31} - \frac{1}{2} h_3 \right);$$

$$a_{54} = f_3 \cdot \frac{r_1}{r_{m3}} \cdot \frac{h_3}{2};$$

$$a_{55} = -f_7 \cdot \frac{r_{m4}}{r_{m3}} - \frac{1}{4} f_3 h_3^2 - |F_{1Q4}| - |F_{Q\delta 4}|;$$

$$a_{56} = -\frac{1}{2} f_3 h_3 \frac{r_{m4}}{r_{m3}} + |F_{1M4}| - |F_{M\delta 4}|$$

$$a_{61} = 0;$$

$$a_{62} = 0;$$

$$a_{63} = -f_3 \left(h_{31} - \frac{1}{2} h_3 \right);$$

$$a_{64} = f_3 \frac{r_1}{r_{m3}};$$

$$a_{65} = -\frac{1}{2} f_3 h_3 + |F_{2Q4} + F_{3Q4}| - |F_{Qr4}|;$$

$$a_{66} = -f_3 \frac{r_{m4}}{r_{m3}} - 2|F_{2M4}| + |F_{Mr4}|,$$

în timp ce elementele vectorului termenilor liberi au forma:

$$a_{17} = \frac{p}{4k_1^4 D_1} - \frac{\mu P_1}{4k_1^4 D_1 r_{m1}} - \frac{1}{2} f_2 t_{p2} h_2 - \frac{pr_i^2}{E(r_{e2}^2 - r_i^2) r_{m1}} [(1-\mu) r_{m1}^2 + (1+\mu) r_{e2}^2] + \alpha_T (r_{m1} \Delta T_1 - r_{m2} \Delta T_2) + f_4 \cdot F_0 \cdot \frac{r_1}{r_{m2}};$$

$$a_{27} = f_2 t_{p2};$$

$$a_{37} = \frac{pr_i^2}{E(r_{e2}^2 - r_i^2) r_1} [(1-\mu) r_1^2 + (1+\mu) r_{e2}^2] - F_0 r_1 \left(\frac{f_5}{r_{m2}} + \frac{f_6}{r_{m3}} \right) + f_2 t_{p2} \left(h_{21} - \frac{1}{2} h_2 \right) + f_3 t_{p3} \left(h_{31} - \frac{1}{2} h_3 \right) + \alpha_T (r_{m2} \Delta T_2 - r_{m3} \Delta T_3); \qquad (9)$$

$$a_{47} = -f_2 t_{p2} + f_3 t_{p3};$$

$$a_{57} = f_7 F_0 \frac{r_1}{r_{m3}} - \frac{1}{2} f_3 t_{p3} h_3 + \frac{\mu P_4}{4k_4^4 D_4 r_{m4}} + \alpha_T (r_{m3} \Delta T_3 - r_{m4} \Delta T_4);$$

$$a_{67} = -f_3 t_{p3},$$

unde:

$$f_2 = \frac{12 r_{m2}}{E h_2^3 \ln \frac{r_{e2}}{r_i}} ; \quad f_3 = \frac{12 r_{m3}}{E h_3^3 \ln \frac{r_{e3}}{r_i}} ;$$

$$f_4 = \frac{1}{2E(r_{e2}^2 - r_i^2) r_{m1} h_2} [(1-\mu) r_{m1}^2 + (1+\mu) r_{e2}^2][(1-\mu) r_{m1}^2 + (1+\mu) r_i^2];$$

$$f_5 = f_4 \frac{r_{m1}}{r_1};$$

$$f_6 = \frac{1}{2E(r_{e3}^2 - r_{i3}^2) r_1 h_3} [(1-\mu) r_1^2 + (1+\mu) r_{e3}^2][(1-\mu) r_1^2 + (1+\mu) r_{i3}^2];$$

$$f_7 = \frac{1}{2E(r_{e3}^2 - r_{i3}^2) r_{m4} h_3} [(1-\mu) r_{m4}^2 + (1+\mu) r_{e3}^2][(1-\mu) r_{m4}^2 + (1+\mu) r_{i3}^2];$$

$$t_{p2} = P_1(r_{m2} - r_{m1}) + P_2(r_{m2} - r_{mg}) + P_3(r_{m2} - r_3) + + F_v(r_1 - r_{m2}) - F_0\left(h_{21} - \frac{1}{2}h_2\right);$$

$$t_{p3} = F_v(r_{m3} - r_1) + P_4(r_{m4} - r_{m3}) - F_0\left(h_{31} - \frac{1}{2}h_3\right); \quad (9)$$

$$F_{1M_4} = k_4 f_{kD} f_{1m}; \quad F_{2M_4} = k_4 f_{kD} f_{2m};$$

$$F_{1Q_4} = f_{kD} f_{3Q}; \; F_{2Q_4} = f_{kD} f_{4Q}; \; F_{3Q_4} = f_{kD} f_{5Q};$$

$$F_{Md_4} = -F_{1M_4}\cos k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4 + F_{2M_4}(\cos k_4 h_4 \operatorname{sh} k_4 h_4 + \sin k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4) + \frac{1}{2k_4^2 D_4}\sin k_4 h_4 \operatorname{sh} k_4 h_4;$$

$$F_{Qd_4} = F_{1Q_4}\cos k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4 - F_{2Q_4}\cos k_4 h_4 \operatorname{sh} h_4 \; k_4 - - F_{3Q_4}\sin k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4;$$

$$F_{Mr_4} = k_4 [F_{1M_4}(\sin k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4 - \cos k_4 h_4 \operatorname{sh} k_4 h_4) + 2F_{2M_4}\cos k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4 + \frac{1}{2k_4^2 D_4}(\sin k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4 + + \cos k_4 h_4 \operatorname{sh} k_4 h_4)];$$

$$F_{Qr_4} = k_4 [- F_{1Q_4}(\sin k_4 h_4 \operatorname{ch} k_5 h_4 + \cos k_4 h_4 \operatorname{sh} k_4 h_4) + F_{2Q_4}(\sin k_4 h_4 \operatorname{sh} k_4 h_4 - \cos k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4) - F_{3Q_4}(\sin k_4 h_4 \operatorname{sh} k_4 h_4 + \cos k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4)];$$

$$f_{kD} = \frac{1}{2k_4^3 D_4};$$

$$f_{1m} = (\sin^2 k_4 h_4 \operatorname{ch}^2 k_4 h_4 + \cos^2 k_4 h_4 \operatorname{sh}^2 k_4 h_4)/f_{kh}; \quad (9)$$

$$f_{2m} = (\sin k_4 h_4 \cos k_4 h_4 + \operatorname{sh} k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4)/f_{kh};$$

$$f_{3Q} = (\operatorname{sh} k_4 h_4 \operatorname{ch} k_4 h_4 + \sin k_4 h_4 \cos k_4 h_4)/f_{kh}$$

$$f_{4Q} = (\operatorname{sh}^2 k_4 h_4)/f_{kh}; \; f_{5Q} = (\sin^2 k_4 h_4)/f_{kh};$$

$$f_{kh} = \sin^2 k_4 h_4 - \operatorname{sh}^2 k_4 h_4.$$

Odată stabilite valorile necunoscutelor problemei de față, este posibil să se evalueze în continuare și rotația inelului 2 al flanșei, ca o măsură a etanșeității sistemului, cu ajutorul formulei:

$$\nu_2 = f_2\left[M_{01}\frac{r_{m2}}{r_{m1}} - \frac{1}{2}Q_{01}h_2 + m_{2e} - M_{02}\frac{r_1}{r_{m2}} - - (Q_{02} + F_0)\left(h_{21} - \frac{1}{2}h_2\right)\right], \quad (10)$$

unde:

$$m_{2e} = P_1(r_{m2} - r_{m1}) + P_2(r_{m2} + r_{mg}) + P_3(r_{m2} - r_3) + + F_v(r_1 - r_{m2}). \quad (11)$$

Notații folosite

$D_{1,4}$ — rigiditățile cilindrice la încovoiere corespunzătoare elementelor cilindrice 1 și 4, calculate cu relația:

$$D_{1,4} = \frac{E\,\delta_{1,4}^3}{12(1 - \mu^2)}$$

E — modulul de elasticitate longitudinală al materialelor de construcție

F_{ax} — forță axială datorită greutății și/sau a deformațiilor împiedicate ale traseelor de conducte

F_{Md_4}, F_{Mr_4} — factori de influență folosiți la calculul deplasărilor și al rotirilor datorită momentului unitar încovoietor de legătură, dezvoltate la capătul opus celui în care a fost stabilit

F_0 — efort normal la axa de simetrie a asamblării, calculat cu relația (2.1)

F_{Qd_4}, F_{Qr_4} — factori de influență folosiți la calculul deplasărilor și al rotirilor datorită efortului tăietor de lăegtură, dezvoltate la capătul opus celui în care a fost stabilit

F_v — efort axial dezvoltat la interfața elementelor 2 și 3, calculat cu formula (2.2)

F_{1M_4}, F_{2M_4} — factori de influență utilizați la calculul deplasărilor și al rotirilor datorită momentelor unitare încovoietoare de legătură

$F_{1Q_4}, F_{2Q_4}, F_{3Q_4}$ — factori de influență folosiți la calculul deplasărilor și al rotirilor datorită eforturilor tăietoare de legătură

M_{oi} — moment unitar încovoietor de legătură ($i = 1, 2, 3$)

P_e — efort axial dezvoltat în exploatare sau la probare

P_0 — efort axial dezvoltat la prestrîngerea asamblării

P_1 — efort axial dezvoltat în elementul 1, datorită suprapresiunii, la nivelul suprafeței circulare de rază r_{m1}

P_2 — efort datorită presiunii de etanșare

P_3 — efort axial dezvoltat datorită suprapresiunii pe suprafața circulară delimitată de circumferințele de rază r_{m1} și r_{mg}

O_{0i} — efort tăietor de legătură ($i = 1, 2, 3$)

a_{ij} — factori de influență ($i = \overline{1, 6}; j = \overline{1, 6}$)

a_{l7} — termeni liberi — deplasări radiale și rotiri — ($l = \overline{1,6}$)

f_{kD}, f_{kh} — funcții auxiliare la calculul factorilor de influență pentru determinarea deplasărilor și a rotirilor

$f_2, \ldots, f_6$ — funcții ajutătoare calculate cu formulele (10)

f_{1m}, f_{2m} — funcții auxiliare la calculul factorilor de influență F_{1M_4}, F_{2M_4}

f_{3Q}, f_{4Q}, f_{5Q} — funcții auxiliare la calculul factorilor de influență F_{1Q_4}, F_{2Q_4}, F_{3Q_4}

h_2 — înălțimea inelului 2

h_{21} — poziția, măsurată de la suprafața de etanșare a inelului 2, unde acționează concentrat efortul normal la suprafața de contact între elementele 2 și 3

h_3 — înălțimea inelului 3, care intră în componența clemei

h_{31} — poziția efortului normal concentrat dezvoltat la interfața inelelor 2 și 3, măsurată de la planul de separare a inelului 3 de capătul elementului cilindric 4

$k_{1,4}$ — factori de amortizare, caracteristici elementelor cilindrice 1 și 4, calculați cu formula:

$$k_{1,4} = \frac{\sqrt[4]{3(1 - \mu^2)}}{\sqrt{r_{m1,4}\,\delta_{1,4}}};$$

m_{2e} — moment unitar încovoietor echivalent dezvoltat pe inelul 2, sub acțiunea eforturilor P_1, P_2, P_3, F_v, la nivelul circumferinței de rază r_{m2}

p — presiunea relativă, interioară sau exterioară

r_{eg} — raza circumferinței exterioare a garniturii pentru etanșare

r_{e2}, r_{e3} — razele circumferințelor exterioare ale elementelor 2 și 3, respectiv a elementului 4

r_i — raza circumferinței interioare a elementelor 1 și 2 (fig. 2).

r_{ig} — raza circumferinței interioare a garniturii pentru etanșare

r_{i3} — raza circumferinței interioare a elementului inelar 3 (fig. 2)

r_{mg} — raza circumferinței mediane a garniturii pentru etanșare [$r_{mg} = (r_{ig} + r_{eg}/2)$]

r_{mj} — raza suprafețelor mediane ale elementelor asamblării ($j = \overline{1,4}$)

r_1 — raza circumferinței pe care acționează efortul concentrat dezvoltat la contactul dintre elementele 2 și 3.

t_{p2}, t_{p3} — funcții ajutătoare, calculate cu formulele (10);

ΔT_j — diferența medie de temperatură pe elementele asamblării ($j = \overline{1,4}$)

Δr_j — deplasări radiale ale elemntelor asamblării ($j = \overline{1,4}$)

$\delta_{1,4}$ — grosimile pereților elementelor cilindrice 1 și 4.

α — unghiul de înclinare a suprafeței de contact dintre elementele 2 și 3 (fig. 2).

α_T — factorul de deformare liniară termică

ν_j — rotirile elementelor asamblării ($j = \overline{1,4}$)

μ — coeficientul contracției transversale a materialului de construcție pentru elementele asamblării

Bibliografie

1. JINESCU, V. V., „Calculul și construcția utilajului chimic, petrochimic și de rafinării". Ed. Didactică și Pedagogică „București, 1983, p. 159.
2. KEMIROV, G. E., BAGHIROV G. E și BAGHIROV A. S. Mașinostroenie, nr. 8, 1981, p. 133.

Intrat în redacție: 27.III.1990

ICECHIM

SECȚIA DE CERCETARE BRAZI

elaborează tehnologii în domeniul petrochimiei, în special:

— sinteze de polimeri și copolimeri olefinici în sistem radicalic;

— pilotare sinteze elastomeri;

— amestecuri și compozite pe bază de poliolefine și elastomeri, cu largi aplicații;

— sinteze de intermediari organici și produse de chimie organică fină (triacetonamină, diferiți alchilfenoli etc.);

— sinteze de antioxidanți și fototabilizatori și testarea lor.

Secția are o puternică bază de piloți care-i permit să elaboreze tehnologii complete.

În cadrul secției se realizează o gamă largă de produse de mic tonaj: solvenți aromatici speciali, elastomeri termoplastici SBS, adezivi speciali, acid fumaric, inhibitori de coroziune de tip ANTICOR C_2, degivrant pentru aviație, lichid de răcire, diferite fracțiuni petroliere de înaltă puritate pentru regenerarea părului și uz cosmetic.

Produsele se realizează pe bază de comenzi ferme.

Secția colaborează cu diferite firme din străinătate și unități de profil din țară.

Informații suplimentare puteți primi la adresa:

ICECHIM — Secția de cercetare brazi
2011 Brazi. Județul Prahova
telefon 971/43121 interior 389 sau 917/23316

ICECHIM

BRAZI RESEARCH CENTRE

develops technological processes in the field of petrochemistry, especially:

— olefine polymers and copolymers syntheses in the radical system;

— pilot plant elastomers syntheses;

— polyolefines and elastomers based mixtures and composites for a wide range of applications;

— organic intermediates and fine organic chemistry products syntheses (triacetonamine, various alkyl phenols, etc.)

— antioxidants and photostabilizers syntheses and testing.

The abovementioned research centre has a strong pilots basis allowing them to develop complete processes.

This centre produces a wide range of low tonnage products: special aromatic solvents, SBS thermoplastic elastomers, special adhesives, fumaric acid, ANTICOR C_2-type corrosion inhibitor, aviation deicing fluids, cooling agents, cosmetic-use or hair-regeneration high purity petroleum cuts.

All these products are manufactured based on firm orders.

The centre collaborates with various foreign companies and domestic specialized production units.

For any supplementary information please contact.

ICECHIM — Secția de Cercetare Brazi
2011 Brazi, Județul Prahova
telephone, 971/43121 extension 389, or 971/23316

ALECSANDRU PAVEL
COSTICĂ STRĂTULĂ

Avarierea unui rezervor tehnologic de mare capacitate (10 000 m^3) în circumstanțe de exploatare industrială. II*

C.Z.: 66. 023. 23: 621. 791

Se evaluează presiunea manometrică interioară, corespunzătoare cedării rezervorului prin desprinderea capacului sau a fundului, cu interpretările care se impun. Se determină disponibilitatea de capacitate portantă a îmbinării sudate fund-manta cu defecte de execuție. În final, se precizează cauzele și circumstanțele avariei, totodată elaborîndu-se modelul avariei rezervorului tehnologic de 10 000 m^3.

The internal manometric pressure, corresponding to the failure of the tank by the breaking out of the cover or of the bottom, is studied and explained. The bearing capacity of the bottom-jacket welded joint having construction faults is determined. Finally, the reasons and circumstances of the failure are defined and the model of the failure of the 10.000 m^3 technological tank is elaborated.

Оценивается внутреннее манометрическое давление из-за повреждения резервуара в результате отделения крышки или дна со соответствующими интерпетациями. Определяется несущая способность сваренного соединения дно-кожух с деффектами изготовления. Уточняются причины и разработана модель аварии технологического резервуара емкостью 10 000 куб. м.

IX. Presiunea interioară corespunzătoare cedării rezervorului prin desprinderea capacului sau fundului

Se introduc următoarele notații, mărimi și concepte [2, 4]:

— *rigiditatea cilindrică* a virolei de bază a mantalei rezervorului:

$$D_0 = \frac{Es_0^3}{12(1-\mu^2)} = \frac{2{,}06\cdot 10^5\cdot 12^3}{12\cdot(1-0{,}30^2)} = 3{,}26\cdot 10^7 \text{ N}\cdot\text{mm};$$

— *coeficientul elastic* al virolei de bază a mantalei rezervorului:

$$k_0 = \frac{Es_0}{(D_i/2)^2} = \frac{2{,}06\cdot 10^5\cdot 12}{(32\,410/2)^2} = 9{,}41\cdot 10^{-3}\ \text{N/mm}^3;$$

— *caracteristica* virolei de bază a mantalei rezervorului:

$$m_0 = \sqrt[4]{k_0/4D_0} = \sqrt[4]{9{,}41\cdot 10^{-3}/4\cdot 3{,}26\cdot 10^7} = 2{,}91\cdot 10^{-3}\ \text{mm}^{-1};$$

— *factorul de amortizare* avînd expresia (în care D_m este un diametru mediu de calcul, în mm și s — o grosime de calcul a unui perete metalic nominalizat, în mm, ambele precizate în mod concret de la caz la caz):

$$k = \frac{\sqrt{2}\cdot\sqrt[4]{3(1-\mu^2)}}{\sqrt{D_m s}} = \frac{\sqrt{2}\cdot\sqrt[4]{3\cdot(1-0{,}30^2)}}{\sqrt{D_m s}} =$$

$$= 1{,}81784\,(D_m s)^{-0{,}5}, \text{ în } \text{mm}^{-1};$$

— *momentul încovoietor de contur* avînd expresia:

$$M_0 = \frac{2-\mu}{2k^2}\,p = \frac{2-0{,}30}{2\,[1{,}81784\,(D_m s)^{-0{,}5}]^2}\,p = 0{,}2572\ pD_m s,$$

în (N·mm/mm), aici p reprezentînd presiunea manometrică interioară, în MPa (1 MPa = 1 N/mm² = 10 bar).

1. *Presiunea de desprindere la nivelul capacului rezervorului avariat*

Pentru capacul sferic al rezervorului avariat corespund următoarele mărimi dimensionale (v. detaliul *B* în fig. 1); $D_m = D_c = 32\,400$ mm și $s = s_c = 5$ mm, deci ($p \to p_c$, în MPa):

$$k \to k_c = 1{,}81784\,(D_c s_c)^{-0{,}5} = 1{,}81784\cdot(32\,400\cdot 5)^{-0{,}5} =$$
$$= 0{,}0045\ \text{mm}^{-1};$$

$$M_0 \to M_0^c = 0{,}2572\,p_c D_c s_c = 0{,}2572\cdot 32\,400\cdot 5\,p =$$
$$= 41\,666{,}4\,p\ [(\text{N}\cdot\text{mm})/\text{mm}],$$

efortul unitar maxim din învelitoarea capacului respectiv, la nivelul joncțiunii sale cu virola superioară a mantalei cilindrice fiind ($R_c = 39\,829$ mm — fig. 1):

$$\sigma_{\max}^c = p_c\frac{R_c}{2s_c} + \frac{6M_c^0}{s_2^c} = \left(\frac{39\,829}{2\cdot 5^2} + \frac{6\cdot 41\,666{,}4}{5^2}\right)p_c =$$
$$= 10\,797\,p_c\ [\text{N/mm}^2].$$

Formulînd condiția de rezistență corespunzătoare astfel (se consideră validă ipoteza lui Prandtl, avîndu-se în vedere că $\sigma_c^c = 235{,}0$ N/mm² — tab. 1):

$$\sigma_{\max}^c = 10\,797\,p_c \leqslant \varphi_c\sigma_c^c = 0{,}6\cdot 235{,}0 = 141\ \text{N/mm}^2,$$

* Nota I a apărut în Rev. Chim. (București), 41, nr. 11—12, 1990, p. 907

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL și prof. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, Institutul de Petrol și gaze — Ploiești. Facultatea de Tohnologia Petrolului și Petrochimie.

unde $\varphi_c = 0{,}6$ este coeficientul de rezistență al sudurii unilaterale în colț – periferice – a capacului, se obține următoarea valoare minimă a *presiunii manometrice de desprindere a capacului* rezervorului avariat:

$$p_c \leqslant \frac{141}{10\,797} = 0{,}0130 \text{ MPa} = 0{,}13 \text{ bar} = 1\,300 \text{ mm } H_2O.$$

Pentru virola superioară a mantalei cilindrice a rezervorului avariat, corespund următoarele mărimi dimensionale (v. detaliul *B* în fig. 1): $D_{mv} = D_i + s_v = 32\,410 + 7 = 32\,417$ mm și $s = s_v = 7$ mm, deci ($p \to p_{mv}$, în MPa):

$$k \to k_{mv} = 1{,}81784\,(D_{mv}\,s_v)^{-0{,}5} = 1{,}81784 \cdot (32\,417 \cdot 7)^{-0{,}5} = 0{,}0038 \text{ mm}^{-1};$$

$$M_0 \to M_0^v = 0{,}2572\,p_{mv}\,D_{mv}\,s_v = 0{,}2572 \cdot 32\,417 \cdot 7\,p_{mv} = 58\,363{,}6\,p_{mv} \text{ [(N·mm)/mm]},$$

efortul unitar maxim din virola superioară, la nivelul joncțiunii sale cu capacul sferic al rezervorului, fiind:

$$\sigma^v_{max} = p_{mv}\frac{D_{mv}}{4s_v} + \frac{6M_0^v}{s_v^2} = \left(\frac{32\,417}{4 \cdot 7} + \frac{6 \cdot 58\,363{,}6}{7^2}\right) p_{mv} = 8\,304\,p_{mv} \text{ [N/mm}^2\text{]}.$$

Formulînd condiția de rezistență corespunzătoare astfel (se menține validitatea ipotezei lui Prandtl pentru $\sigma_c^v = 235{,}0$ N/mm² – tab. 1):

$$\sigma^v_{max} = 8\,304\,p_{mv} \leqslant \varphi_v \sigma_c^v = 0{,}7 \cdot 235{,}0 = 164{,}5 \text{ N/mm}^2,$$

unde $\varphi_v = 0{,}7$ reprezintă coeficientul de rezistență al sudurii bilaterale în colț a extremității superioare a virolei de vîrf (detaliul *B* în fig. 1), se obține următoarea valoare minimă a *presiunii manometrice de desprindere la vîrf a mantalei rezervorului avariat*:

$$p_{mv} \leqslant \frac{164{,}5}{8\,304} = 0{,}0198 \text{ MPa} = 0{,}198 \text{ bar} = 1\,980 \text{ mm } H_2O.$$

Așadar:

$$p_c = 0{,}130 \text{ bar} < p_{mv} = 0{,}198 \text{ bar}.$$

2. *Presiunea de desprindere la nivelul fundului rezervorului avariat*

a. Cazul rezemării normale pe fundație (alternativa 1).

Deoarece lățimea de calcul a sudurilor în colț dintre panoul periferic al fundului și virola de bază a mantalei cilindrice, executate riguros conform proiectului, este (v. detaliul *A* în fig. 1):

$$B = 2\,b_0 = 2 \cdot (9 \cdot \cos 45°) = 12{,}728 \text{ mm} > s_0 = 12{,}000 \text{ mm},$$

în continuare și, evident, în mod acoperitor, pentru virola în discuție se admite $B = s_0 = 12$ mm, deci $m_0 = 2{,}91 \cdot 10^{-3}$ mm^{-1}.

La limita de capacitate portantă a virolei de bază a mantalei cilindrice, rezultă ($D_m \to D_{mb}$, $s \to s_0$ și $p \to p_{mb}$, în MPa):

• în ipoteza cedării prin *curgerea* materialului său (cu $\varphi_b = 0{,}6$ și $\sigma_c^b = 323{,}6$ N/mm² – tabelul 4):

$$\sigma^b_{max} = \frac{p_{mb}\,D_{mb}}{4\,s_0} + \frac{6\,M_0^b}{s_0^2} = \varphi_b\,\sigma_c^b = 0{,}6 \cdot 323{,}6 = 194{,}16 \text{ N/mm}^2,$$

în care $D_{mb} = D_i + s_0 = 32\,410 + 12 = 32\,422$ mm, de unde se obține (la nivelul intensității *minime*: $p_{mb} \to p_{mb\,min}$):

$$p_{mb\,min} = \frac{\varphi_b\,\sigma_c^b + 3\gamma/m_0^3\,s_0^2}{D_{mb}/4s_0 + 3/m_0^2\,s_0^2} = \frac{194{,}16 + 3 \cdot 8{,}34 \cdot 10^{-6}/(2 \cdot 91 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 12^2}{32\,422/4 \cdot 12 + 3/(2{,}91 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 12^2} = 0{,}0642 \text{ MPa};$$

• în ipoteza cedării prin *distrugerea (ruperea)* materialului său (cu $\varphi_b = 0{,}6$ și $\sigma_r^b = 470{,}7$ N/mm² – tabelul 4):

$$\sigma^b_{max} = \frac{p_{mb}\,D_{mb}}{4s_0} + \frac{6\,M_0^b}{s_0^2} = \varphi_b\,\sigma_r^b = 0{,}6 \cdot 470{,}7 = 282{,}42 \text{ N/mm}^2,$$

de unde se obține (la nivelul intensității *maxime*: $p_{mb} \to p_{mb\,max}$):

$$p_{mb\,max} = \frac{\varphi_b\,\sigma_r^b + 3\gamma/m_0^3\,s_0^2}{D_{mb}/4s_0 + 3/m_0^2\,s_0^2} = \frac{282{,}42 + 3 \cdot 8{,}34 \cdot 10^{-6}/(2{,}91 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 12^2}{32\,422/(4 \cdot 12) + 3/(2{,}91 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 12^2} = 0{,}0923 \text{ MPa},$$

$\gamma = 8\,340$ N/m³ $= 8{,}34 \cdot 10^{-6}$ N/mm³ reprezentînd valoarea *medie* a greutății volumice a produsului petrolier eterogen aflat în rezervorul avariat.

Așa dar:

$$p_{mb} \in [0{,}0642;\ 0{,}0923] \text{ MPa},$$

presiunea manometrică de desprindere la bază a mantalei în discuție, la nivelul intensității sale *minime*, este:

$$p_{mb\,min} \geqslant 0{,}0642 \text{ MPa} = 0{,}642 \text{ bar} = 6\,420 \text{ mm } H_2O.$$

Pentru:

$$\delta_{11} = (m_0 D_0)^{-1} = (2{,}91 \cdot 10^{-3} \cdot 3{,}26 \cdot 10^7)^{-1} = 1{,}054 \cdot 10^{-5} \text{ N}^{-1};$$

$$\delta_{12} = \delta_{21} = \left(2m_0^2 D_0\right)^{-1} = [2 \cdot (2{,}91 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 3{,}26 \cdot 10^7]^{-1} = 1{,}811 \cdot 10^{-3} \text{ mm/N};$$

$$\Delta_{10} = -\frac{\gamma}{k_0} = -\frac{8{,}34 \cdot 10^{-6}}{9{,}41 \cdot 10^{-3}} = -8{,}863 \cdot 10^{-4},$$

la limita de capacitate portantă a panoului periferic al fundului ($s_f = 9$ mm – fig. 1) rezultă:

• în ipoteza cedării prin *curgerea* materialului său de bază (cu $\varphi_f = 0\,6$ și $\sigma_c^f = 235{,}0$ N/mm² – tab. 1):

$$\sigma^f_{max} = \frac{1}{\delta_{12} s_f}\left[\left(\frac{p_f}{2m_0^2} - \frac{\gamma}{2m_0^3}\right)\delta_{11} + \Delta_{10}\right] = \varphi_f \sigma_c^f = 0{,}6 \cdot 235{,}0 = 141 \text{ N/mm}^2,$$

de unde se obține (la nivelul intensității *minime*: $p_f \to p_{f\,min}$):

$$p_{f\,min} = \frac{2m_0^2}{\delta_{11}}\left(\varphi_f \sigma_c^f s_f \delta_{12} + \Delta_{10} - \delta_{11}\gamma/2m_0^3\right) = \frac{2 \cdot (2{,}91 \cdot 10^{-3})^2}{1{,}054 \cdot 10^{-5}} \cdot [141 \cdot 9 \cdot 1{,}811 \cdot 10^{-3} + (-8{,}863 \cdot 10^{-4}) - 1{,}054 \cdot 10^{-5} \cdot 8{,}34 \cdot 10^{-6}/2 \cdot (2{,}91 \cdot 10^{-3})^3] = 3{,}69 \text{ MPa};$$

• în ipoteza cedării prin *distrugerea (ruperea)* materialului său de bază (cu $\sigma_r^f = 362{,}8$ N/mm² – tabelul 1): evident, la nivelul intensității *maxime* ($p_f \to p_{f\,max}$), se obține întotdeauna $p_{f\,max} \gg p_{f\,min} = 3{,}69$ MPa, ceea ce face superfluă evaluarea cantitativă corespunzătoare.

b. Cazul rezemării alveolare pe fundație (alternativa 2).

Pentru virola de bază a mantalei cilindrice, cu $D_m = D_{mb} = 32\,422$ mm și $s = s_0 = 12$ mm, respectiv $p \to p_{mb}$, în MPa și $\sigma_c^b = 323{,}6$N/mm² (tabelul 4), rezultă:

$$k \to k_{mb} = 1{,}81784\,(D_{mb}\,s_0)^{-0{,}5} = 1{,}81784 \cdot (32\,422 \cdot 12)^{0{,}5} = 0{,}0029 \text{ mm}^{-1};$$

$$M_0 \to M_0^b = 0{,}2572\,p_{mb} D_{mb}\,s_0 = 0{,}2572 \cdot 32\,422 \cdot 12\,p_{mb} = 100\,067\,p_{mb} \text{ [(N·mm)/mm]};$$

$$\sigma^b_{max} = p_{mb}\frac{D_{mb}}{4s_0} + \frac{6M^b_0}{s_0^2} = \left(\frac{32\,422}{4\cdot 12} + \frac{6\cdot 100\,067}{12^2}\right) p_{mb} =$$

$$= 4\,845\ p_{mb}\ [N/mm^2];$$

$$\sigma^b_{max} = 4\,845\ p_{mb} \leqslant \varphi_b \sigma^b_c = 0{,}6\cdot 323{,}6 = 194{,}16\ N/mm^2;$$

$$p_{mb} \leqslant \frac{194{,}16}{4\,845} = 0{,}0401\ MPa = 0{,}401\ bar = 4\,010\ mm\ H_2O.$$

Pentru panoul periferic (şorţul marginal) al fundului de rezervor, cu $D_m = D_f = D_{mb} = 32\,422$ mm şi $s = s_f = 9$ mm, respectiv $\rightarrow p_f$, în MPa şi $\sigma^f_c = 235$ N/mm² (tabelul 1), se obţine:

$$k \rightarrow k_f = 1{,}81784\,(D_f s_f)^{-0{,}5} = 1{,}81784\cdot(32\,422\cdot 9)^{-0{,}5} =$$

$$= 0{,}0034\ mm^{-1};$$

$$M_0 \rightarrow M^f_0 = 0{,}2572\ p_f D_f s_f = 0{,}2572\cdot 32\,422\cdot 9\ p_f =$$

$$= 75\,050\ p_f\ [(N\cdot mm)/mm];$$

$$\sigma^f_{max} = \frac{6M^f_0}{s_f^2} = \frac{6\cdot 75\,050}{9^2}\ p_f = 5\,559\ p_f\ [N/mm^2];$$

$$\sigma^f_{max} = 5\,559\ p_f \leqslant \varphi_f \sigma^f_c = 0{,}6\cdot 235 = 141\ N/mm^2;$$

$$p_f \leqslant \frac{141}{5\,559} = 0{,}0254\ MPa = 0{,}254\ bar = 2\,540\ mm\ H_2O.$$

3. *Interpretarea rezultatelor*

Rezultatele evaluării prin calcul a presiunii manometrice de desprindere la nivelul capacului rezervorului şi, respectiv, la nivelul fundului aceluiaşi rezervor, în circumstanţele presurizării interioare similare celei corespunzătoare unei spumări violente ipotetice sau altor acţiuni cu efecte mecanice de acelaşi tip (presurizare hidrostatică prin încărcare/umplere etc.), se sintetizează în tabelul 8 — pentru cele două alternative (1 şi 2), conform programului de studii (v. cap. III) —, din analiza căruia rezultă:

1) în alternativa (1) cu rezemare normală pe fundaţie (riguros conform proiectului), amorsarea desprinderii virolei de bază a mantalei cilindrice de la panoul periferic al fundului nu putea surveni — în condiţiile unei execuţii geometric corecte a îmbinării sudate fund/manta — decît numai pentru presiuni manometrice interioare de ordinul a $p_{mb} = 0{,}642 \ldots 0{,}923$ bar, corespunzătoare unor înălţimi de umplere/încărcare de cel puţin (10 000/8 340). $(6420 \ldots 9\,230) = 7\,698 \ldots 11\,067 \rightarrow 7{,}70 \ldots 11{,}10$ m;

2) în alternativa (2) cu rezemare alveolară şi, deci, imperfectă pe fundaţie, amorsarea desprinderii virolei de bază a mantalei cilindrice de la panoul periferic al fundului ar fi putut surveni — de asemenea în condiţiile unei execuţii geometric corecte a îmbinării sudate fund/manta — la presiuni manometrice interioare de ordinul a cel puţin $p_{f\,min} = 0{,}254$ bar, corespunzătoare unei înălţimi de umplere/încărcare de minimum $(10\,000/8\,340)\cdot 2\,540 = 3\,046$ mm $\rightarrow 3{,}05$ m;

3) indiferent de alternativa (1 sau 2) luată în consideraţie, presiunea manometrică de desprindere p_{mv}, la nivelul îmbinării virolei superioare (de vîrf) a mantalei cu sistemul său inelar de rigidizare/consolidare, a fost cel puţin egală cu $p_{mv\,min} = 0{,}198$ bar, deci $p_{mv\,min} < p_{f\,min}$;

4) de asemenea, indiferent de alternativa (1 sau 2) avută în vedere, presiunea manometrică de desprindere a învelitorii capacului, la nivelul îmbinării sale cu sistemul propriu, inelar, de rigidizare/consolidare, a fost de cel puţin $p_{c\,min} = 0{,}130$ bar, deci $p_{c\,min} \ll p_{f\,min}$;

5) în mod firesc, ordinea de cedare a componentelor principale ale rezervorului avariat, în condiţiile presurizării interioare, era următoarea: învelitoarea capacului (p_c) — virola de vîrf a mantalei (p_{mv}) — panoul periferic al fundului cu rezemare imperfectă (alveolară) pe fundaţie (p_f) — virola de bază a mantalei (p_{mb}) — panoul periferic al fundului cu rezemare normală (corectă) pe fundaţie (p_f), simplexul p_f/p_c fiind cel puţin egal cu $0{,}254/0{,}130 = 1{,}9538 \rightarrow 195{,}38\%$;

6) întrucît cedarea la nivelul îmbinării capac-manta nu a avut loc, iar alternativa rezemării de tip alveolar pe fundaţie se exclude a priori în zona panoului periferic al fundului, datorită prezenţei inelului de beton al fundaţiei, se impune de la sine concluzia potrivit căreia un fenomen de presurizare interioară a rezervorului avariat, de speţa celei corespunzătoare spumării interioare (lente sau violente), *nu a avut loc*.

Tabelul 8

SINTEZA REZULTATELOR ANALITICE PRIVIND INTENSITATEA PRESIUNII MANOMETRICE DE DESPRINDERE LA NIVELUL CAPACULUI ŞI, RESPECTIV, LA NIVELUL FUNDULUI REZERVORULUI AVARIAT

Zona	Componenta rezervorului avariat	Presiunea manometrică de desprindere			
		Simbolul	MPa	bar	mm H_2O
Alternativa 1					
Capacului	Învelitoarea capacului	$p_{c\,min}$	0,0130	0,130	1 300
	Virola superioară a mantalei	$p_{mv\,min}$	0,0198	0,198	1 980
Fundului	Virola de bază a mantalei	$p_{mb\,min}$	0,0642	0,642	6 420
	Panoul periferic al fundului	$p_{f\,min}$	3,6900	36,900	369 000
Alternativa 2					
Capacului	Învelitoarea capacului	$p_{c\,min}$	0,0130	0,130	1 300
	Virola superioară a mantalei	$p_{mv\,min}$	0,0198	0,198	1 980
Fundului	Virola de bază a mantalei	$p_{mb\,min}$	0,0401	0,401	4 010
	Panoul periferic al fundului	$p_{f\,min}$	0,0254	0,254	2 540

X. Disponibilitatea de capacitate portantă a îmbinării sudate fund-manta

Disponibilitatea de capacitate portantă a îmbinării sudate *neconforme* fund-manta a rezervorului avariat, în condițiile umplerii (încărcării) treptate a acestuia din urmă, se evaluează prin calcul în următoarele *ipoteze simplificatoare*:

a) se neglijează cîmpul de eforturi unitare reziduale (remanente), corespunzător îmbinării sudate nedetensionate pe cale termică;

b) se neglijează concentrarea locală de eforturi unitare (tensiuni mecanice), corespunzătoare configurației geometrice a îmbinării sudate și mai ales cea corespunzătoare stării de defecte evidențiate anterior (cap. VIII);

c) nu se ia în considerație efectul termic corespunzător gradientelor de temperatură constatate experimental în condiții de laborator (cap. V și VI).

Efortul unitar maxim de *încovoiere*, în N/mm², la nivelul îmbinării sudate dintre panoul periferic (șorțul marginal) al fundului și virola de bază a mantalei cilindrice, unde efectul încovoietor de contur este *cel mai puternic*, are următoarea expresie de calcul [2]:

$$\sigma_{max} = \frac{3\gamma}{m_0^2 s_0^2}\left(H_u - \frac{1}{m_0}\right) =$$

$$= \frac{3 \cdot 8{,}34 \cdot 10^{-6}}{(2{,}91 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 12^2} \cdot \left(H_u - \frac{1}{2{,}91 \cdot 10^{-3}}\right) =$$

$$= 0{,}0205\ (H_u - 344),$$

în care H_u reprezintă înălțimea de umplere a rezervorului, în mm.

Corespunzător, momentul încovoietor de contur este [2]:

$$M_0 = \frac{1}{6}\sigma_{max} s_0^2 = \frac{12^2}{6}\sigma_{max} = 24\,\sigma_{max}\ [(\text{N} \cdot \text{mm})/\text{mm}].$$

Rezistența admisibilă la *forfecare* a sudurii fund-manta, calculată prin metoda stărilor limită [1], fiind:

$$\tau_a = 0{,}6\,\sigma_a = 0{,}6\,\frac{k_m m}{n}\sigma_c = 0{,}6 \cdot \frac{0{,}85 \cdot 0{,}80}{1{,}20}\sigma_c = 0{,}34\ \sigma_c,$$

în care:

σ_a este rezistența adminisibilă — pentru solicitarea statică de întindere (tracțiune) — a materialului de bază, în N/mm²;

$k_m = 0{,}85$ — coeficientul de neomogenitate al materialelor de bază puse în operă;

$m = 0{,}80$ — coeficientul condițiilor de exploatare;

$n = 1{,}20$ — coeficientul de suprasolicitare,

și admițînd * $\sigma_c = 323{,}6$ N/mm² (tabelul 4) > 304 N/mm² > > 235 N/mm² (tabelul 1), în baza următoarei condiții de rezistență:

$$\tau_{max} = \frac{6M_0}{s_d^2} \leqslant \tau_\alpha = 0{,}34 \cdot 323{,}6 = 110\ \text{N/mm}^2,$$

evident, formulate pentru îmbinarea sudată *reală* dintre virola de bază a mantalei cilindrice și panoul perifieric (șorțul marginal) al fundului (v. detaliul *A* în fig. 1, cu starea de defecte evidențiată anterior → cap. VIII și tabelul 7), *la limită* se obține $(s_d \to s_{d\,min}^0)$:

$$s_{d\,min}^0 = \sqrt{\frac{6M_0}{\tau_a}} = \frac{s_0}{\sqrt{\tau_a}}\sqrt{\sigma_{max}} = \frac{12}{\sqrt{110}}\sqrt{\sigma_{max}} =$$

$$= 1{,}14\sqrt{\sigma_{max}}\ [\text{mm}].$$

* Ceea ce, față de condițiile proiectului tehnic, asigură o „acoperire" de numai 323,6/304,0 = 1,064 → 6,4%, pentru virola de bază a mantalei și, respectiv, de 323,6/235,0 = 1,377 → 37,7%, pentru panoul periferic al fundului.

Din ecuația [2]:

$$M_0\,\delta_{11} + P_0\,\delta_{12} + \Delta_{10} = 0,$$

pentru forța transversală de contur (de natura unui efort transversal în teoria de membrană [4, 5]) P_0, în N/mm, se obține următoarea expresie de calcul:

$$P_0 = -\frac{\Delta_{10} + M_0\delta_{11}}{\delta_{12}} =$$

$$= -\frac{(-8{,}863 \cdot 10^{-4}) + 1{,}054 \cdot 10^{-5} M_0}{1{,}811 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= 0{,}4894 - 0{,}0058\,M_0\ \ [\text{N/mm}].$$

Prin urmare, efortul unitar *radial*, care implică solicitarea la *compresiune radială* a fundului, cu riscuri de *voalare* [4—6] în cîmpul panoului său central (cu grosimea $s_{fc} = 6$ mm), va fi:

$$\sigma_0 = \frac{P_0}{s_{fc}} = \frac{P_0}{6} = 0{,}167\,P_0\ \ [\text{N/mm}^2].$$

Rigiditatea la încovoiere (prin efectul de voalare) a panoului central al fundului de rezervor fiind:

$$D_{fc} = \frac{E s_{fc}^3}{12(1-\mu^2)} = \frac{2{,}06 \cdot 10^5 \cdot 6^3}{12 \cdot (1 - 0{,}30^2)} = 4{,}0747 \cdot 10^6\ \text{N} \cdot \text{mm},$$

pentru $K = 14{,}68$ [1], efortul unitar *critic*, pentru care fundul respectiv își va pierde stabilitatea elastomecanostatică, ondulîndu-se (deci voalînd) în cîmpul panoului său central, va fi:

$$\sigma_{cr} = K\,\frac{D_f}{(D_m/2)^2 s_{fc}}\ 14{,}68 \cdot \frac{4{,}0747 \cdot 10^6}{(32\,422/2)^2 \cdot 6} = 0{,}038\ \text{N/mm}^2.$$

Pentru diferite înălțimi de umplere/încărcare a rezervorului $H_u \in [200;\ 2\,000]$ mm (fig. 4), valorile numerice corespunzătoare σ_{max}, M_0, $s_{d\,min}$, P_0 și σ_0 se redau în tabelul 9, în principal rezultînd următoarele:

1) dată fiind starea de imperfecțiune constructivă și de defecte, cu $s_{d\,min} = 4{,}00$ mm, corespunzătoare îmbinării sudate fund-manta a rezervorului avariat, riscul *cedării intempestive* — prin desprindere brutală și pe mare distanță a virolei de bază a mantalei de la panoul periferic (șorțul marginal) al fundului — s-a putut materializa pentru oricare înălțime de umplere/încărcare H_u (fig. 4) mai mare decît 800 mm (deoarece $s_{d\,min}^0 = 3{,}94$ mm < $s_{d\,min} = 4{,}00$ mm < < $s_{d\,min}^0 = 4{,}18$ mm), *indiferent de temperatura produsului* (rece, cald, fierbinte) din rezervor, survenirea avariei avînd, deci, *caracter de imprevizibilitate*;

2) în cîmpul său, panoul central al fundului rezervorului avariat s-a putut ondula, prin *voalare* (pierdere de stabilitate elastomecanostatică), pentru oricare înălțime de umplere/încărcare H_u (fig. 4) mai mare decît circa 600 mm < < 800 mm, deoarece — *indiferent de temperatura produsului* (rece, cald, fierbinte) din rezervor — corespundea $\sigma_0 > \sigma_{cr} =$ = 0,038 N/mm², fenomenul respectiv — de asemenea cu *caracter de imprevizibilitate* * — precedînd, deci, cedarea intempestivă a îmbinării fund-manta și inducînd în sistemul rezervorului un efect puternic de shakedown (zguduire).

Evident, acțiunile neglijate prin ipotezele a, b și c au putut avea numai efecte amplificatoare secundare, nedeterminante, cele revenind ipotezelor a și b (eforturile unitare remanente și concentratorii locali de tensiuni mecanice) putîndu-se, însă, constitui în circumstanțe *favorizante* ale survenirii momentului avariei.

XI. Cauzele, circumstanțele și modelul avariei rezervorului de 10 000 m³

Sintetizînd constatările și concluziile studiilor, analizelor și lucrărilor efectuate și expuse anterior, se conchide în mod firesc că, indiferent de temperatura produsului (rece, cald, fierbinte) aflat sau/și introdus în rezervor, *cauza* principală și, deci, *determinantă* a cedării intempestive, imprevizibile,

* Toate fenomenele și procesele de instabilitate, cunoscute în tehnică sub diferite denumiri particulare (flambare, voalare, colaps etc.), au caracter de imprevizibilitate [4—6].

Tabelul 9

REZULTATELE ANALIZEI NUMERICE PRIVIND DISPONIBILITATEA DE CAPACITATE PORTANTĂ A ÎMBINĂRII SUDATE FUND-MANTA A REZERVORULUI AVARIAT

Înălțimea de umplere H_u, mm	Efortul unitar maxim de încovoiere σ_{max}, N/mm²	Momentul încovoietor de contur M_0, (N·mm)/mm	Lățimea de forfecare *minim satisfăcătoare* $s_{d\ min}$, mm	Forța tranversală de contur P_0, N/mm	Efortul unitar radial σ_0, N/mm²	Efortul unitar critic σ_{cr}, N/mm²
200	−2,95	−70,80	(1,96)	0,90	0,15	—
400	1,15	27,60	1,22	0,33	0,06	—
500	3,20	76,75	2,04	0,04	0,007	—
550	4,22	101,35	2,34	−0,10	−0,016	0,038
600	5,25	126,00	2,61	−0,24	−0,04	↓
800	9,35	224,40	3,49	−0,81	−0,14	↓
1 000	13,45	322,80	4,18	−1,38	−0,23	↓
1 200	17,55	421,20	4,78	−1,95	−0,33	↓
1 400	21,65	519,60	5,30	−2,52	−0,42	↓
1 600	25,75	618,00	5,78	−3,10	−0,52	↓
1 800	29,85	716,40	6,23	−3,67	−0,61	↓
2 000	33,95	814,80	6,64	−4,24	−0,71	0,038

Notă: Semnul „minus" al mărimilor P_0 și σ_0 semnifică efectul de *compresiune radială*, în rest solicitarea fiind de întindere radială (pentru $H_u \leqslant 500$ mm)

a îmbinării sudate fund-manta a rezervorului a constituit-o *starea de execuție constructivă cu imperfecțiuni neadmise și cu defecte, de asemenea, neadmise în cordoanele bilaterale de sudură în colț.*

Ca *circumstanțe* (cauze) *favorizante* s-au impus cel puțin următoarele:

• *efectele concentratoare locale*, concentrarea de eforturi unitare (tensiuni mecanice) fiind datorită *configurației geometrice* a îmbinării sudate fund-manta (care, de altfel, este în general inevitabilă), pe de o parte și *defectelor* (nepătrunderi, fisuri longitudinale) *neadmise* din sudurile în discuție (care era necesar să fie evitate), pe de altă parte;

• *tensiunile mecanice remanente* (eforturile unitare reziduale), în zona îmbinării sudate în colț dintre panoul periferic (șorțul marginal) al fundului și virola de bază a mantalei, acestea datorindu-se *execuției defectuoase* a sudării în trei straturi;

• *voalarea fundului* în cîmpul panoului său central, evident, pe considerente de *indisponibilitate de capacitate portantă* (dată fiind starea de defecte) din punctul de vedere al stabilității elastomecanostatice, ceea ce a indus în sistemul rezervorului un *efect de shakedown* (zguduire);

• eventuala *extindere (propagare) în timp a fisurilor longitudinale* detectate în suduri și aceasta pînă la atingerea dimensiunii (lungimii) lor critice ș.a.

Fazele principale ale *producerii avariei*, succedate la intervale de timp extrem de scurte, au putut fi următoarele:

1) în situația unei *suprapuneri* favorabile neprognozabile a efectelor cauzei determinante și a circumstanțelor (cauzelor) favorizante, într-un punct anumit cu cea mai mică lățime de forfecare s_d (tabelul 7), îmbinarea sudată fund-manta a rezervorului *a fisurat străpuns*, dar *local* și prin fisura respectivă a țîșnit puternic (cu viteza de cel puțin * 6,26 m/s), pulverizîndu-se într-un spațiu conic cu vîrful în fisură, un *jet de produs fierbinte*; jerba de stropi, astfel formată, a *amprentat* mantaua rezervorului în exterior și, totodată, s-a *dispersat* cvasiinstantaneu în mediul înconjurător, împroșcînd pe înălțime pomii aflați în apropiere (la distanța de circa 25 ... 27 m — fig. 2);

2) ca urmare a unor efecte hidrodinamice, specifice curgerii sub formă de jet strangulat, *fisura s-a extins ultrarapid*, a atins dimensiunea (lungimea) sa *critică*, după care *s-a propagat instantaneu* (cu viteza sunetului în oțel) pe distanță mare, pînă la autoblocarea sa energetică, în lungul perimetrului rezervorului și cu direcții nepreferențiale, formînd o apreciabilă „gură" de golire;

3) deversîndu-se prin această „gură" o mare cantitate de produs fierbinte (peste 1 000 m³), inevitabil au avut loc, printre altele, următoarele *efecte secundare:*

— unda (viitura) de produs fierbinte s-a izbit de digul protector (*2* în fig. 2) cu violență și, fiind *reflectată*, a generat un *puternic val*, care a sărit peste dig, de asemenea peste estacada la sol a conductelor (*3* în fig. 2) și, cu întreaga sa masă, s-a prăbușit peste gardul de cărămidă (*4* în fig. 2, aflat la 27 ... 30 m de rezervor,) *dărîmîndu-l* pe o distanță de circa 20 m; totodată, două persoane, întîmplător aflate în trecere prin zonă, au fost surprinse și *accidentate* (una grav, cealaltă — mortal);

— reculul dinamic, preluat de către sistemul rezervorului în partea diametral opusă zonei fisurate a îmbinării fund-manta, a cauzat *colapsul mecanic* al mantalei cilindrice (*8* în fig. 2) și *deteriorarea* de asemenea mecanică (îngenuncheri, desprinderi etc.) a unor componente (tubulaturi ale sistemului de combatere a incendiilor, alte tubulaturi, scară ș.a.).

Observații importante. Dacă ar fi avut loc ca atare, fenomenul de *spumare* s-ar fi manifestat — în principal — printr-o creștere bruscă a presiunii manometrice în spațiul tehnologic liber al rezervorului, ceea ce ar fi avut ca urmare, inevitabilă, nu cedarea prin distrugerea îmbinării sudate (conforme) fund-manta, ci avarierea rezervorului prin desprindere și eventuală expulzare locală la nivelul îmbinărilor sudate capac-manta.

În starea în care s-a aflat îmbinarea sudată dintre panoul periferic (șorțul marginal) al fundului și virola de bază a mantalei cilindrice, este evident acum că avarierea rezervorului tehnologic de 10 000 m³ putea surveni la *oricare temperatură a produsului depozitat.*

Prin urmare, prezența în cantitatea precizată a apei „de fund" în rezervor și temperatura produselor, aflate și/sau încărcate în același rezervor, *nu s-au implicat cauzal* în generarea avariei examinate.

Din motive de securitate tehnică, se impune necesitatea ca unitățile industriale din sistemul economiei naționale, care au în dotare și exploatare rezervoare *similare ca execuție constructivă* cu rezervorul de 10 000 m³ avariat, să dispună neîntîrziat verificarea lor minuțioasă, din punctul de vedere al stării calitative a îmbinării sudate fund-manta și, acolo unde este necesar, să se procedeze la remedierile corespunzătoare.

Anexă

Conform schemelor tehnologice ale instalației DAV nominalizate și ale altor instalații similare, prezentate în literatura de specialitate [9], după ce părăsește coloana de distilare sub vacuum (vid), reziduul corespunzător face un schimb indirect de căldură cu țițeiul cu care se alimentează instalația

* Pentru $H_u = 2\,000$ mm și $g = 9{,}81$ m/s² (accelerația gravitației), rezultă o viteză „scurgere", prin orice deschidere (fisură etc.), $w_0 = \sqrt{2gH_u} = \sqrt{2 \cdot 9{,}81 \cdot 2} = 6{,}26$ m/s.

şi, în final, dacă mai este cazul, i se continuă răcirea indirectă cu apă pînă la temperatura sa de depozitare (90...120°C). În acest fel, o parte importantă din energia termică disponibilă a reziduului de vacuum (vid) se preia de către ţiţeiul proaspăt, ultimul preîncălzindu-se şi primul răcindu-se. Ca atare, în dependenţă strictă de debitele precizate ale ţiţeiului şi reziduului, se dimensionează tehnologic aparatele de schimb de căldură, determinîndu-li-se suprafeţele (ariile) de transfer termic.

La ţiţeiurile obişnuite, avute în vedere cînd se stabilesc reţetele tehnologice *etalon* de prelucrare industrială, conţinutul în reziduu este de 25...30%. În perioada care a inclus şi avaria rezervorului tehnologic de 10 000 m³, în instalaţia respectivă DAV se prelucra un ţiţei importat cu un conţinut în reziduu de vacuum (vid) reprezentînd 40...50%. Avînd în atenţie următoarele evaluări simple:

$$\frac{40-25}{25}\cdot 100 = 60{,}00\%; \qquad \frac{40-30}{30}\cdot 100 = 33{,}33\%;$$

$$\frac{50-25}{25}\cdot 100 = 100{,}00\%; \qquad \frac{50-30}{30}\cdot 100 = 66{,}66\%,$$

rezultă că ţiţeiul efectiv prelucrat, în momentul avariei, era cu 33,33...100,00% mai bogat în reziduu de vacuum (vid) decît cel obişnuit.

Suprafeţele de schimb termic fiind cele iniţiale (tehnologic, nu a fost posibilă, cu rapiditate, nici mărirea lor şi nici suplimentarea corespunzătoare prin răcitoare cu apă), a fost *normal* ca reziduul de vacuum (vid) să părăsească bateria schimbătoarelor de căldură avînd o temperatură *minimă efectivă* cu 33,33...100,00% mai mare decît cea *minimă de proiect*, rezultînd:

$$90 + \frac{33{,}33}{100}\cdot 90 = 120°C; \qquad 90 + \frac{100{,}00}{100}\cdot 90 = 180°C.$$

Referitor la temperaturile *maxime*, *teoretic* se obţine:

$$120 + \frac{33{,}33}{100}\cdot 120 = 160°C; \qquad 120 + \frac{100{,}00}{100}\cdot 120 = 240°C.$$

Aşadar, în condiţiile precizate de exploatare industrială, menţinînd nemodificată productivitatea sistemului şi numai cu mijloacele tehnologice şi termotehnologice de care se dispunea în instalaţia DAV la momentul avariei rezervorului de 10 000 m³, în mod evident, *nu putea fi posibilă răcirea* reziduului de vacuum (vid) pînă la temperaturi de 90...120°C.

Bibliografie

1. BIRGHER, I. A. ş.a., „Rascet na procinost detalei maşin". Spravocinik. Moscova, Maşinostroenie, 1979.
2. PAVEL, A., „Depozitarea produselor volatile". Vol. II. Bucureşti, Institutul Central de Documentare Tehnică (IDT), 1968.
3. PAVEL, A., „Elemente de inginerie mecanică şi întreţinerea utilajelor tehnologice petrochimice", Vol. I — II, fascicula III — Tabele. Ploieşti, Institutul de Petrol şi Gaze, 1977.
4. PAVEL, A., „Elemente de inginerie mecanică" (pentru petrochimie). Bucureşti Ed. Didactică şi Pedagogică, 1981.
5. PAVEL, A., „Elastostabilitatea recipientelor cilindrice", Bucureşti, Ed. Academiei Române, 1983. Lucrare distinsă cu premiul „Traian Vuia" al Academiei.
6. PAVEL, A., "Stabilitatea recipientelor", Bucureşti, Ed. Academiei Române, 1985.
7. SOARE, S., „Procese hidrodinamice", Bucureşti, Ed. Didactică şi Pedagogică, 1979.
8. STRĂTULĂ, C., „Distilare şi fracţionare în petrol şi petrochimie" Bucureşti, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, 1982.
9. x x x Manualul chimistului, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1953.
10. x x x Buletin de analiză nr. 7 911/1987. Bucureşti, MIM—ICEM.

Intrat în redacţie: 13.II.1990.

scurte comunicări

ANIŞOARA BOLD, ANGELICA POPA, MIHAI CRUCEANU, MARIA GĂBURICI

Site moleculare NaX, faze staţionare în cromatografia pe strat subţire
II. Separarea unor amestecuri industriale de coloranţi tip Cottestren

La vopsirea produselor textile cu coloranţi de tip Cottestren, obţinerea nuanţelor dorite este condiţionată, pe lîngă respectarea strictă a tehnologiei, şi de compoziţia amestecului care formează această categorie de coloranţi.

Controlul analitic al loturilor de coloranţi cu identificarea componentelor ridică dificultăţi majore din cauza complexităţii acestora. În literatură, sînt menţionate posibilităţi de analiză prin cromatografia pe strat subţire, folosind ca fază staţionară acetat de celuloză, alumină kiselgur sau silicagel [1—5].

Pe baza rezultatelor anterioare în care sitele moleculare zeolitice au fost folosite ca faze staţionare în separarea unor amestecuri de indicatori [6], alcaloizi [7] şi coloranţi: acizi, bazici, direcţi [8], în lucrarea de faţă se prezintă rezultatele comparative obţinute în analiza prin cromatografie pe strat subţire a unor amestecuri industriale de coloranţi de tip Cottestren, folosind ca fază staţionară zeolitul sintetic NaX şi silicagel.

Partea experimentală

Au fost analizate şase probe comerciale de coloranţi tip Cottestren ($P_1 - P_6$), sub formă de suspensie, cu diferite grade de complexitate în ce priveşte natura şi numărul componentelor. După omogenizarea şi uscarea la vid pe NaOH, din substanţa uscată au fost preparate soluţii 0,5% în dimetilsulfoxid, care este considerat cel mai adecvat solvent pentru această categorie de compuşi [9].

Din soluţia rezultată au fost aplicate pe plăci spoturi de 10 μl.

Pentru faza staţionară s-a folosit zeolit NaX cu granulaţia de 0,5—5 μm şi comparativ silicagel de 10—40 μm. În ambele cazuri prepararea plăcilor s-a făcut după tehnica descrisă anterior [6].

Ca fază mobilă au fost utilizate mai multe amestecuri de solvenţi ($E_1 - E_6$) a căror compoziţie este dată în tabelul 1.

Developarea s-a făcut ascendent, iar saturarea atmosferei s-a realizat prin căptuşirea pereţilor interiori ai camerei cromatografice cu hîrtie de filtru îmbibată cu eluent. În toate cazurile durata de migrare a fost de 60 min, timp în care stratul de sită moleculară permite o deplasare a frontului de circa 8 cm, iar cel de silicagel, de 9—9,5 cm, ceea ce a fost suficient pentru o bună separare a tuturor componentelor.

Localizarea componentelor s-a făcut vizual, amprentele cromatografice fiind ele însele colorate.

Rezultate şi interpretări

În funcţie de natura fazei staţionare şi de sistemul de developare utilizat, datele experimentale obţinute la analiza celor şase probe de coloranţi au fost diferite.

Pentru sita moleculară cele mai bune rezultate au fost obţinute în sistemul de developare E_6 (fig. 1), iar pentru silicagel, în sistemul E_3 (fig. 2).

Aşa cum rezultă din figurile 1 şi 2, probele cercetate sînt amestecuri de coloranţi cu diferite grade de complexitate avînd între doua şi opt componente.

Cercetarea comparativă a cromatogramelor pe sită moleculară NaX şi silicagel, în acelaşi sistem de developare (fig. 1), a pus în evidenţă posibilităţi de separare mult mai mari ale sitelor moleculare zeolitice, atît în ce priveşte numărul componentelor separate, cît şi conturul şi distanţarea amprentelor cromatografice.

Analiza atentă a petelor cromatografice obţinute pe zeoliţi evidenţiază două sau mai multe nuanţe ale aceluiaşi colorant, ceea ce indică, în amestecul analizat, prezenţa unor componenţi cu proprietăţi cromatografice apropiate dar diferite din punct de vedere coloristic. Aceasta deschide posibilitatea unor analize prin cromatografie pe strat subţire de mare fineţe.

Deşi sistemul E_6, în care au fost executate separările din figura 1, nu este cel mai convenabil pentru silicagel, evidenţiază totuşi, posibilităţile remarcabile ale sitelor moleculare zeolitice, întrucît puterea de rezoluţie este superioară comparativ cu cea obţinută în cazul silicagelului cu eluentul cel mai eficient găsit, E_3, pentru proba de coloranţi P_2.

În aceste condiţii, pe silicagel se evidenţiază numai cinci componente (fig. 2), pe cînd pe zeoliţi sînt evidenţiate opt componente (fig. 1).

Se consideră că diferenţa dintre rezultatele obţinute pe cele două faze staţionare se datoresc, în primul rînd, diferenţelor structural-adsorbtive dintre cei doi adsorbanţi. În timp ce silicagelul are o structură amorfă cu o porometrie distribuită statistic pînă la valori ale razelor de peste 1 000 Å şi cu o medie de 50—60 Å [10], zeolitul NaX are o structură cristalină poroasă cu cavităţi şi canale dispuse ordonat tridimensional după o simetrie proprie şi care comunică cu exteriorul prin ferestre strict calibrate, al căror diametru este de 9,4 Å.

În al doilea rînd, diferenţele se datoresc naturii chimice şi compoziţiei suprafeţei. În timp ce silicagelul este un hidroxid de siliciu parţial deshidratat $[(SiO_2)_x(H_2O)_y]$, cu o concentraţie mare de grupe hidroxil pe suprafaţă, zeolitul NaX este un aluminosilicat de sodiu $[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3-4\ SiO_2 \cdot nH_2O]$, nu are grupe hidroxil şi nici centri activi de suprafaţă. În felul acesta, deşi în ambele cazuri separarea se face pe baza unui fenomen de adsorbţie, datorită diferenţelor structurale şi chimice, totuşi, mecanismul de separare este diferit şi cromatografic în avantajul zeolitului.

În concluzie, rezultă că pentru analiza prin cromatografia pe strat subţire a coloranţilor de tip Cottestren se pot folosi cu bune rezultate faze staţionare din zeolit NaX în sistem de developare benzen — nitrobenzen — heptan (2:4:1 v/v).

Tabelul 1

FAZE MOBILE EXPERIMENTATE

Nr. crt.	Cod	Compoziţia eluentului experimentat	Raportul componentelor v/v
1	E_1	benzen—acetonă	9 : 1
2	E_2	benzen—nitrobenzen	1 : 1
3	E_3	toluen—acetonă	20 : 1
4	E_4	benzen—cloroform—acetonă	5 : 2 : 1
5	E_5	benzen—nitrobenzen—acetonă	2 : 4 : 1
6	E_6	benzen—nitrobenzen—heptan	2 : 4 : 1

Nota I a apărut în Rev. Chim. Bucureşti, 35, nr. 2, 1989, p. 137.

Dr. chim. ANIŞOARA BOLD, dr. chim. ANGELICA POPA, dr. chim. MIHAI CRUCEANU şi chim. MARIA GĂBURICI, Institutul Politehnic — Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială.

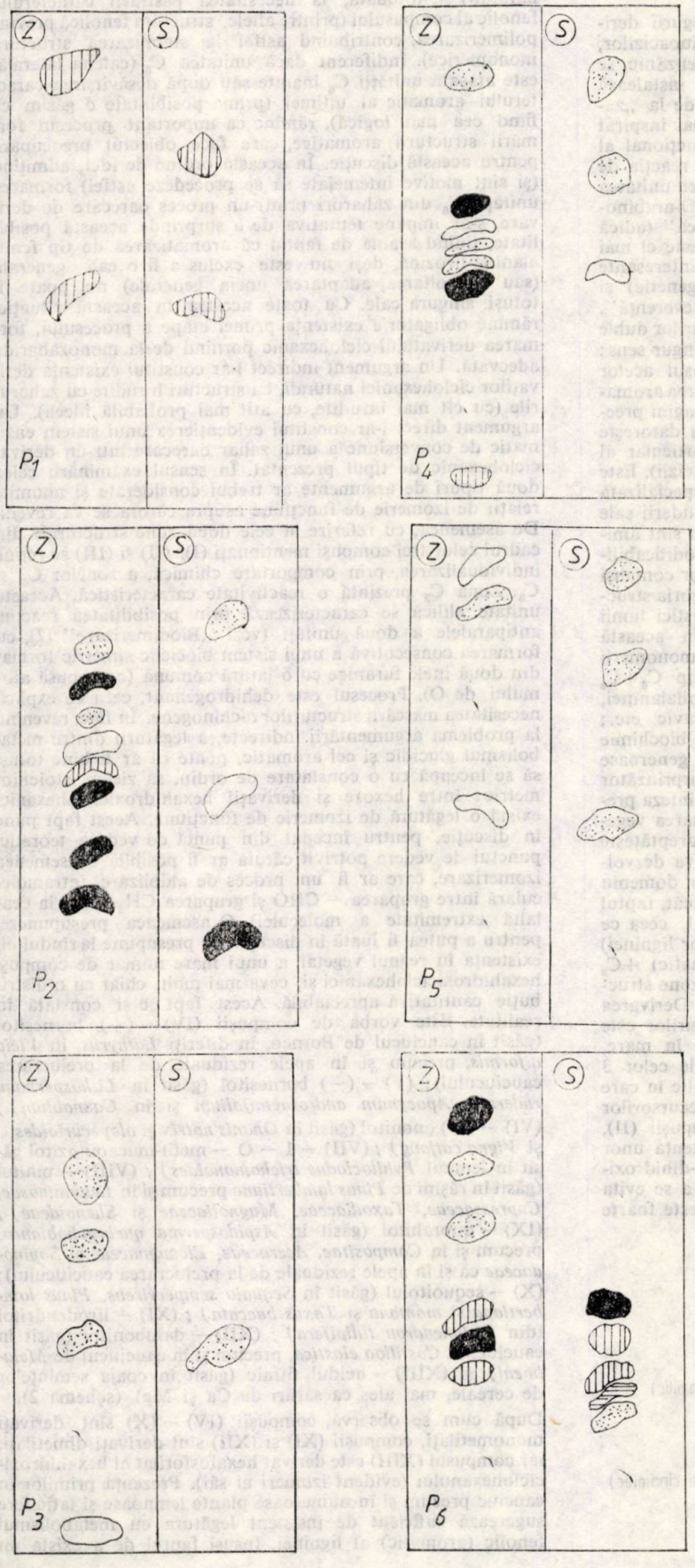


Fig. 1. Separarea cromatografică a amestecurilor de coloranți ($P_1 - P_6$)pe sită moleculară NaX și silicagel în sistemul benzen — nitrobenzen — heptan (2:4:1 v/v). (E_6).

Fig. 2. Separarea cromatografică a amestecurilor de coloranți ($P_1 - P_6$) pe silicagel în sistemul toluen — acetonă (20 : 1 v/v) (E_3)

Bibliografie

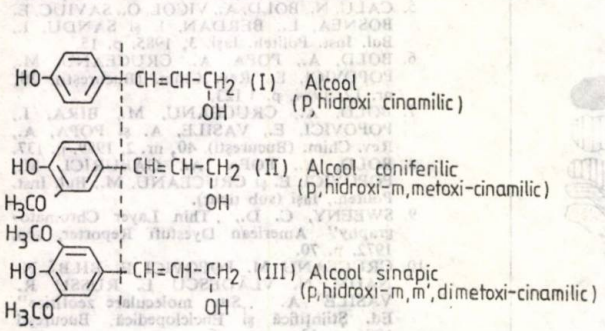
1. SRAMEK, J., J. Soc. Dyers and Colourists, 78, 1962, p. 326.
2. RETTIE, G. H. și HAYNES C. G., J. Soc. Dyers and Colourists, 80, nr. 12, 1964
3. BROWN, J. C., J. Soc. Dyers and Colourists, 85, 4, 1969, p. 137
4. BOLD, A., BOSNEA, L. și ZAHARIA, E., Rev. chim. (București), 33, nr. 10, 1982, p. 953.
5. CALU, N., BOLD, A., VICOL, O., SAVIUC, E. BOSNEA, L., BERDAN, I. și SANDU, I., Bul. Inst. Politeh. Iași, 3, 1985, p. 15.
6. BOLD, A., POPA, A., CRUCEANU, M., POPOVICI, E., Rev. Chim. (București), 35, nr. 12, 1984, p. 1 123.
7. BOLD, A., CRUCEANU, M., BIRA, I., POPOVICI, E., VASILE, A. și POPA, A., Rev. Chim. (București), 40, nr. 2, 1989, p. 137.
8. BOLD, A., POPA, A., GABURICI, M., POPOVICI, E. și CRUCEANU, M., Bul. Inst. Politeh., Iași (sub tipar).
9. SWEENY, C. D., „Thin Layer Chromatography" American Dyestuff Reporter, sep. 1972, p. 70.
10. CRUCEANU M. POPOVICI E. BILBĂ N. NAUM N. VLĂDESCU L. RUSSU R. VASILE A. „Site moleculare zeolitice" Ed. Științifică și Enciclopedică, București 1986 p. 13.

Intrat în redacție: 27.IV.1989

BIOTEHNOLOGIE

VI—VII. Biogeneza

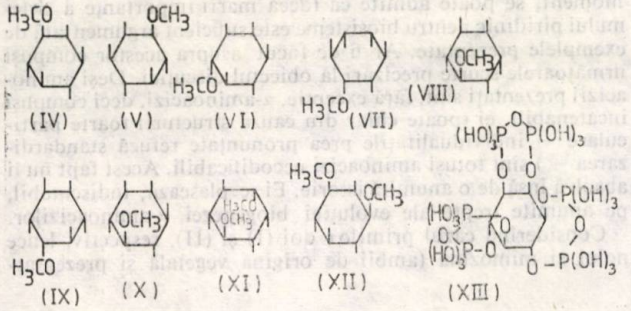
Formarea derivaţilor benzenici, stricto sensuu, singurii derivaţi aromatici din clasa foarte importantă a aminoacizilor, conduce la observaţia că apariţia sistemului benzenic se produce în trepte care „explică" felul în care se instalează structura aromatică. Dacă se va urmări drumul de la „zaharul în cap piruvic" (şi termenul nu este numai inspirat din structură, este vorba chiar de un derivat funcţional al acidului piruvic, deoarece compusul apare prin reacţia de condensare a unităţii C_3-acidul fosfoenol piruvic-, cu unitatea C_4-4 fosfoeritrză), (adică acidul 7-fosfo 3-dezoxi D-arabino-heptulosonic) pînă la benzenul cu „coadă piruvică" (adică acidul benzen piruvic, sau fenilpiruvic, aşa cum este el mai cunoscut) se va observa un fapt dintre cele mai interesante (dar nu şi unicul în cadrul acestui proces biogenetic) şi anume, că aromatizarea este „urmărită cu perseverenţă", toate procesele care au loc pentru instalarea legăturilor duble decurgînd (deşi se putea şi altfel) numai într-un singur sens: de la stînga la dreapta, sau altfel spus, în sensul acelor de ceasornic. Acest marş ordonat şi grăbit către starea aromatică sugerează efortul realizării sintetice a unei imagini preexistente. Acesta este totuşi un caz fericit care îşi datoreşte multe din trăsăturile sale tocmai caracterului particular al compuşilor care urmează să fie sintetizaţi (aminoacizii). Este totuşi util să fie considerată şi situaţia mai puţin specializată a formării nucleului benzenic fără finalitatea includerii sale în structura unor compuşi atît de particulari cum sînt aminoacizii. Termenul „particulari" se referă la codificabilitatea aminoacizilor. Este vorba de biogeneza acelor compuşi aromatici ternari (C, H, O) care se menţin în categoria structurilor mononucleare şi care sînt foarte caracteristici lumii vegetale, cu alte cuvinte, precursorii ligninei. În această privinţă se impun două observaţii de fond: a) monomerii care conduc la sinteza ligninei sînt compuşi de tip C_6+C_3 (evident C_6-aromatic) întocmai ca în cazul fenilalaninei, tirozinei, acidului fenilpiruvic, *p*-hidroxifenilpiruvic etc.; b) despre biogeneza acestor compuşi lucrările de biochimie generală precum şi cele de sinteză sînt mai puţin generoase cu informaţiile. Acest ultim fapt este oarecum surprinzător din perspectiva interesului teoretic, deoarece biosinteza precursorilor ligninei, deşi limitată ca interes la formarea vegetalelor, este un proces cu o vechime care îndreptăţeşte anumite concluzii de paleobiochimie. În perspectiva dezvoltării biotenologiei (cel puţin a celei teoretice), acest domeniu se anunţă deosebit de interesant. Se reţine, în treacăt, faptul că în natură (în mod special în regnul vegetal, ceea ce sugerează derivarea din metabolismul precursorilor ligninei) există numeroase molecule cu structură C_6 (aromatic) $+C_3$ în care pot fi recunoscute cu uşurinţă cele două zone structurale (în schema 1 delimitate prin linii punctate). Derivarea unor asemenea compuşi din metabolismul zaharurilor este un lucru stabilit [1] în mare, din păcate numai în mare, căci precizările sînt puţine. Totuşi, din structurile celor 3 compuşi este vizibil modelul de alcool *p*-hidroxialilic în care se mai pot recunoaşte elementele structurale ale precursorilor ternari ai tirozinei. Se mai constată pentru compuşii (II), alcoolul coniferilic, şi (III), alcoolul sinapic, existenţa unor grupări $-OCH_3$, adică inexistenţa structurilor *o*-dihidroxifenolice. Acest fapt duce la ideea necesităţii de a se evita formarea unor *o*-chinone (de altfel acest mod este foarte



Schema 1

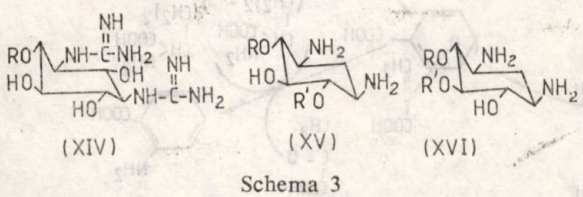
folosit în blocarea structurilor chinogene ale multor derivaţi naturali) şi, totodată, la necesitatea păstrării caracterului fenolic al compusului (printre altele, structura fenolică previne polimerizarea, contribuind astfel la stabilizarea structurii monomerice). Indiferent dacă unitatea C_3 (catena laterală) este ataşată unităţii C_6 înainte sau după desăvîrşirea caracterului aromatic al ultimei (prima posibilitate o găsim ca fiind cea mai logică), rămîne ca important procesul formării structurii aromatice, care face obiectul preocupării pentru această discuţie. În această ordine de idei, admiţînd (şi sînt motive întemeiate să se procedeze astfel) formarea unităţii C_6 din zaharuri printr-un proces oarecare de derivare, s-ar impune tentativa de a surprinde această posibilitate, ţinînd seama de faptul că aromatizarea de tip fenilalanină-tirozină, deşi nu este exclus a fi o cale generală (sau dezvoltarea, adaptarea uneia generale) nu poate fi totuşi singura cale. Cu toate acestea, în această situaţie, rămîne obligatorie existenţa primei etape a procesului, formarea derivatului ciclohexanic pornind de la monozaharida adecvată. Un argument indirect l-ar constitui existenţa derivaţilor ciclohexanici naturali, cu structuri înrudite cu zaharurile (cu cît mai înrudite, cu atît mai probabilă ideea). Un argument direct l-ar constitui evidenţierea unui sistem enzimatic de conversiune a unui zahar oarecare într-un derivat ciclohexanic de tipul prezentat. În sensul examinării celor două tipuri de argumente ar trebui considerate şi anumite relaţii de izomerie de funcţiune asupra cărora se va reveni. De asemenea, cu referire la cele două zone structurale din cadrul celor trei compuşi menţionaţi (I), (II) şi (III) se reţine individualizarea, prin comportare chimică, a zonelor C_6 şi C_3. Zona C_3 prezintă o reactivitate caracteristică. Această unitate alilică se caracterizează prin posibilitatea reacţiei antiparalele a două unităţi (vezi „Biodimerizare" [2], cu formarea consecutivă a unui sistem biociclic simetric format din două inele furanice cu o latură comună (cea opusă atomului de O). Procesul este dehidrogenant, ceea ce explică necesitatea mascării structurilor *o*-chinogene. În fine, revenind la problema argumentării indirecte, a legăturii dintre metabolismul glucidic şi cel aromatic, poate că ar fi bine totuşi să se înceapă cu o constatare de ordin, să zicem, stoichiometric: între hexoze şi derivaţii hexahidroxiciclohexanici există o legătură de izomerie de funcţiune. Acest fapt pune în discuţie, pentru început din punct de vedere teoretic, punctul de vedere potrivit căruia ar fi posibilă o asemenea izomerizare, care ar fi un proces de aldolizare intramoleculară între gruparea — CHO şi gruparea CH_2— (de la cealaltă extremitate a moleculei). O asemenea presupunere, pentru a putea fi luată în discuţie, ar presupune la rîndul ei, existenţa în regnul vegetal a unui mare număr de compuşi hexahidroxiciclohexanici şi, ceva mai mult, chiar cu o distribuţie cantitativă apreciabilă. Acest fapt se şi constată în realitate. Este vorba de compuşii (IV) — (+) bornesitol (găsit în cauciucul de Borneo, în diferiţi *Lathyrus*, în *Vicia diformis*, precum şi în apele reziduale de la prelucrarea cauciucului); (V) — (—) bornesitol (găsit în *Lithospermum ruderale*, *Apocynum androsaemifolium* şi în *Cannabium)*; (VI) — (+) ononitol (găsit în *Ononis natrix* şi *alopecurioides* şi *Vigna catjang)*; (VII) — 1 — O — metil-mucaoinozitol găsit în lemnul *Pyhllocladus trichomonoides)*; (VIII) — pinitol (găsit în răşini de *Pinus lambertiana* precum şi în *Leguminosae*, *Cupressaceae*, *Taxodiaceae*, *Magnoliaceae* şi *Shenoideae)*; (IX) — qubrahitol (găsit în *Aspidosperma quebrachoblanco*, precum şi în *Compositae*, *Aceraceae*, *Elcangnaceae* şi *Sopinodaceae* ca şi în apele reziduale de la prelucrarea cauciucului); (X) — sequoitolul (găsit în *Sequaia sempervirens*, *Pinus lombertiana* şi *montana* şi *Taxus baccata)*; (XI) — lirodendritol (din *Liriodendron tulipifera)*; (XII) — dambonitol (găsit în cauciuc, în *Costilloa elastica*, precum şi în cauciucul de *Melaboeai)* şi (XIII) — acidul fitinic (găsit în coaja seminţelor de cereale, mai ales ca săruri de Ca şi Mg) (schema 2).

După cum se observă, compuşii (IV) — (X) sînt derivaţi monometilaţi, compuşii (XI) şi (XII) sînt derivaţi dimetilaţi, iar compusul (XIII) este derivat hexafosforilat al hexahidroxiciclohexanului (evident izomeri ai săi). Prezenţa primilor în cauciuc precum şi în numeroase plante lemnoase şi laticifere sugerează suficient de insistent legătura cu metabolismul fenolic (aromatic) al ligninei. Insuşi faptul de a exista un



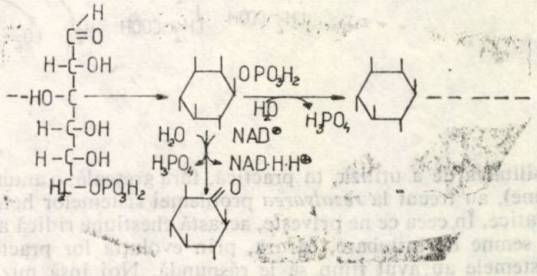
Schema 2

număr atît de mare de compuşi metilaţi este deosebit de semnificativ în sensul că metilarea este un proces care nu decurge spontan, ci cu participarea unor sisteme enzimatice destul de complicate şi care necesită o coordonare atentă şi, în acelaşi timp, o cheltuială de energie biochimică apreciabilă. Nu este exclus ca aceşti compuşi să constituie etape intermediare sau, cum se spune în biologia evoluţionistă pentru organisme, verigile de legătură cu specia chimică următoare, în mod particular cu fenolii metoxilaţi corespunzători (care s-ar forma prin eliminări]e necesare de apă). Asupra posibilităţilor de legare a unităţii C_3 la un asemenea schelet cicloglucidic nu este cazul să se mai revină. Referitor la metabolismul microbian, ar mai fi de remarcat că derivaţii hexahidroxiciclohexanici, compuşi cu incontestabil rol probiotic, îşi găsesc o largă întrebuinţare exact în sens invers, în realizarea unor structuri antibiotice. Acest fapt se realizează prin derivatizarea corespunzătoare a inozitolului, mai exact a 1,3 diaminoinozitolului. În această categorie intră compuşii: (XIV) streptomicină, (XV) kanamicină-gentamicină şi (XVI) neomicină-peramomicină (schema 3).



Schema 3

Diferenţele structurale dintre kanamicină şi gentamicină, ca şi cele dintre neomicină şi paramomicină (precum şi între ele şi streptomicină) se exprimă prin natura radicalilor R şi R'. În toate situaţiile este vorba de zaharuri, mai ales hexoze (de fapt glucoză) care conţin una sau două grupări NH_2 în loc de OH. După cum se observă, deşi de trei tipuri (după numărul şi poziţia substituenţilor aminoglucidici), compuşii au aceeaşi structură spaţială şi acelaşi grad de aminare. Compuşii din categoria (XV) şi (XVI) prezintă, în plus, particularitatea de a avea poziţia 2-dexozi (situaţie care a mai fost întîlnită pe parcursul aromatizării). În fine, toţi aceşti compuşi ridică problema dacă există sau nu o reacţie a conversiei hexozelor în hexahidroxiciclohexani şi apoi în fenoli. Observaţii experimentale mai vechi au demonstrat existenţa în vegetale, prima oară în cucuta de apă *(Cicuta vitrosa)*, a unei enzime (o izomerază, de fapt o aldolază) care poate converti glucoza în inozitol. Ulterior, această cale a fost riguros demonstrată şi bine stabilită [3]. Aceste fapte însă nu constituie decît începutul dovedirii trecerii de la zaharuri către fenoli, respectiv către structura aromatică. Mult mai concludentă şi interesantă în acest sens este observaţia că dacă în frunzele de ceai sau de piersic se injectează: D-glucoză, D-monoză sau D-fructoză (să se reţină stricta specificitate a procesului pentru seria D), vor avea loc, în ordine, creşterea echimolară a concentraţiei de mezoinozitol şi apoi de fluoroglucină [4]; cu alte cuvinte, din hexoze, prin ciclizare (cicloaldolizare) şi deshidratare spre fenolii mononucleari. Evident, dezoxizaharurile ar conduce proporţional cu numărul de grupe CH_2 la fenoli mono sau dihidroxilici sau chiar la benzeni (cînd ar exista asemenea grupe). Este foarte interesant pentru caracterizarea specificităţii procesului să se considere faptul că D-glucoza, D-monoza şi D-fructoza sînt izomeri de un tip special, adică epimeri. Prin urmare este de presupus că pentru desfăşurarea acestui proces (strict vorbind, de ciclizare) exigenţa sterică se referă la configuraţia primilor doi atomi de carbon. În legătură cu acest fapt, este potrivit să se ţină seama de posibilitatea ca acest proces de ciclizare aldolizantă să nu decurgă prin intermediul formelor ciclice ale celor trei hexoze considerate. În cazul fructozei, procesul este destul de greu de înţeles dacă nu se va admite că, în această situaţie, ciclizarea este precedată de un proces de epimerizare. Problema ciclizării se leagă în ambele situaţii (atît la sinteza ciclului benzenic al fenil-alaninei cît şi la ciclizarea glucozei la inozitol) de un aspect comun şi, pe cît de interesant, pe atît de puţin excplicabil în momentul de faţă. Este vorba de formarea derivatului ciclohexanonic, un compus cu o poziţie metabolică asupra căruia este bine să se concentreze puţină atenţie. În cazul biogenezei fenil-alaninei, ciclizarea zaharului cu „cap piruvic" conduce la un fel de derivat care este totodată şi un α-hidroxiacid (acidul 5 dehidroquinic). Imediat după ciclizare urmează instalarea primei legături duble (prin eliminare α-ß a grupei OHα) dar cu menţinerea grupării CO. Reducerea acesteia la —OH urmează abia apoi, şi de aici înainte procesul aromatizării continuă în modul cunoscut. De ce nu are loc întîi reducerea grupei CO şi apoi deshidratările? Ce s-ar întîmpla dacă ar avea loc întîi reducerea grupei CO? Greu de spus; ceea ce se constată este că există o asemenea reacţie de reducere a grupei CO înainte de instalarea primei legături duble (şi înainte şi după, grupa CO se reduce tot cu NADPH. H+) sau, mai exact vorbind, reacţia decurge numai în sensul de la derivatul hidroxilic (acidul quinic) spre cel cetonic (acidul 5-dehidro-quinic). Concluzia pare să fie numai una: pe calea aromatizării nu se poate păşi, decît prin derivatul cetonic. În această ordine de idei, devine semnificativă reacţia similară de conversie a inozitolului în derivatul cetonic corespunzător (inosoză), un proces altfel lipsit de orice sens. Drumul de la glucoză la inozitol, şi de la acesta spre derivaţii săi, este o cale firească, a cărei logică este vizibilă. Conversie inozitolului în inosoză pare, însă, o ramificare inutilă şi care nu ar conduce nicăieri. În lumina celor arătate, procesul ar putea constitui începutul aromatizării derivatului *c*-hexanic (schema 4).



Schema 4

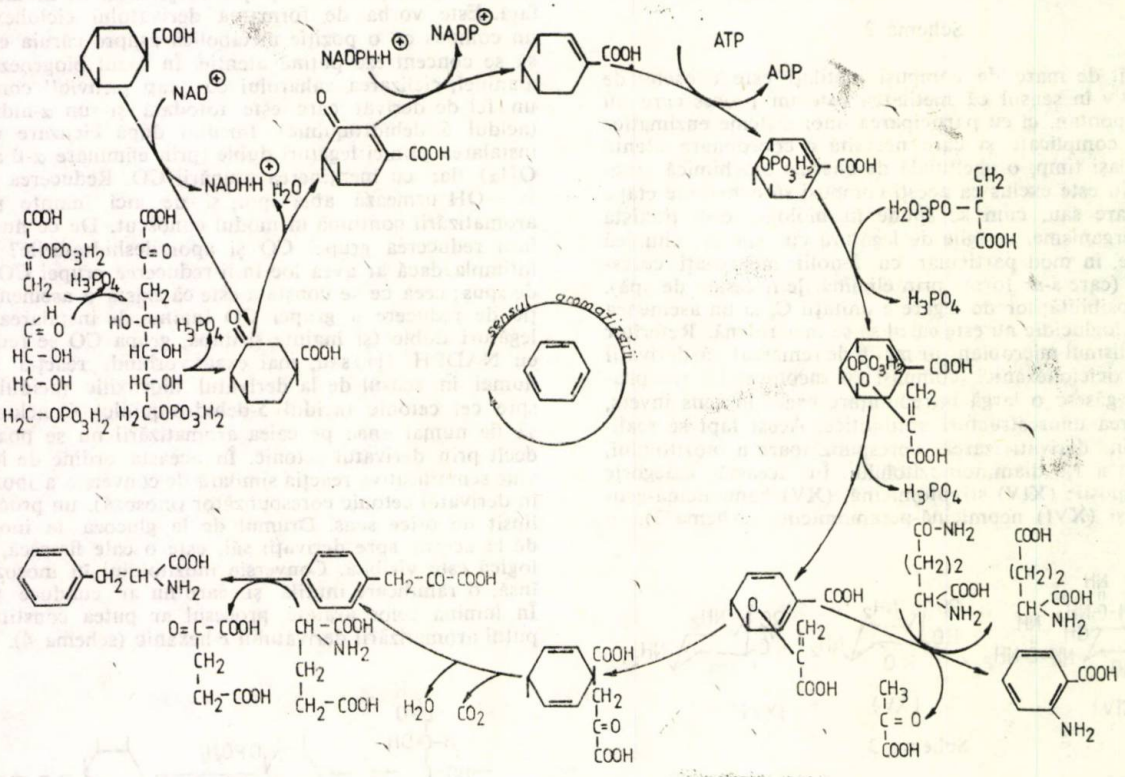
În fine, la întrebarea: de ce apare o legătură dublă în poziţia α-ß faţă de gruparea CO?, ar fi posibil să i se alăture, dacă nu un răspuns, cel puţin a constatare: enolizarea grupei CO conduce la instalarea a două legături duble conjugate. În această situaţie, cei doi atomi de H ar fi ataşaţi, în procesul reducerii, la cei doi atomi de C ai legăturii duble. De ce ar fi preferabilă această cale ataşării celor 2 atomi de H la capetele legăturii duble C = O, pentru moment, este de asemenea greu de spus. În fine, pentru mai buna înţelegere a celor spuse, ar trebui urmărit ciclul acizilor carboxilici, al aromatizării. Acolo, ar fi vizibil în formula acidului 5-dehidroquinic, faptul că, dacă ar avea loc enolizarea grupei CO şi procesul aromatizării ar continua în felul cunoscut, instalarea celei de-a doua legături duble ar consolida-o pe prima printr-un efect de conjugare (chiar dacă aceasta este instalată între doi atomi de carbon cu substituenţi identici — grupe OH).

Chiar şi admiţînd un asemenea curs al procesului, se va observa un fapt deosebit de semnificativ pentru procesul de aromatizare: şi în această situaţie, el ar decurge tot în respectarea unui sens unic — sensul acelor de ceasornic (adică de la stînga la dreapta în reprezentarea grafică din ciclul acizilor carboxilici, al aromatizării). Oricum, enolizarea grupei CO reprezintă transferarea unei legături duble

exociclice în ciclul hexanic şi deci începutul procesului aromatizării (schema 5).

Asupra apariţiei sistemului aromatic benzenic în cadrul biosistemelor există în prezent un anumit număr de informaţii a căror prelucrare poate duce la înţelegerea importanţei stării aromatice pentru viaţă. Desigur lucrurile îşi vor urma cursul, şi în viitor vor apare noi precizări în această direcţie. Totuşi, în afara biogenezei sistemelor aromatice, se profilează şi chestiunea, cel puţin tot aşa de importantă, a biogenezei structurilor aromatice mai particulare. *Epuizînd* problema structurii aromatice, biosistemele, caracterizate printre altele prin instructibilitate (chiar şi considerată pragmatic drept moment, se poate admite că ideea marii importanţe a sistemului piridinic pentru biosisteme este suficient argumentată de exemplele prezentate. Ar fi de făcut asupra acestor compuşi următoarele scurte precizări la obiectul discuţiei. Deşi aminoacizii prezentaţi sînt, fără excepţie, α-aminoacizi, deci compuşi incatenabili, ei (poate chiar din cauza structurii foarte particulare — individualităţile prea pronunţate refuză standardizarea —) sînt totuşi aminoacizi necodificabili. Acest fapt nu îi absolvă însă de o anumită istorie. Ei se plasează, indiscutabil, pe anumite trepte ale evoluţiei biogenezei α-aminoacizilor.

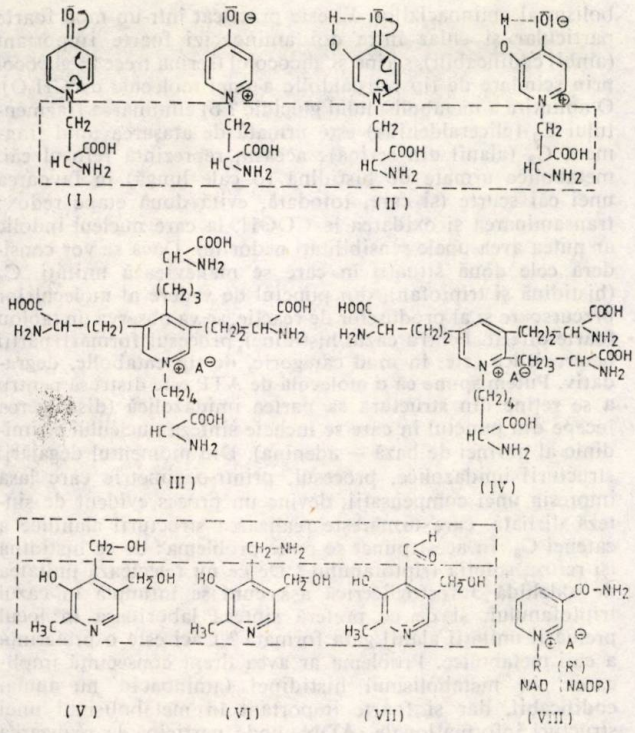
Considerînd cazul primilor doi (I) şi (II), respectiv, leucinolul şi mimozina (ambii de origină vegetală şi prezentaţ-



Schema 5

posibilitatea de a utiliza, în practică, fără greşeală, o anumită noţiune), au trecut la *rezolvarea* problemei sistemelor heteroaromatice. În ceea ce ne priveşte, această chestiune ridică anumite semne de întrebare, cărora, prin evoluţia lor practică, biosistemele au avut timp să le răspundă. Noi însă nu. De exemplu în cazul aminoacizilor (compuşi cu implicaţii informaţionale evidente şi destul de bine definite) se ridică problema semnificaţiei informaţionale a radicalului. Din acest punct de vedere există o legătură evidentă între fenilalanină, tirozină şi triptofan, de exemplu, dar mai puţin evidentă între aceştia 3 şi histidină (deşi la nivelul unităţii C_3 ultimii doi au ceva comun). De asemenea, este destul de evidentă (şi nu numai evidentă, dar în acelaşi timp, şi semnificativă) legătura între metabolismul triptofanului, luat ca sistem heteroaromatic biciclic, şi metabolismul unor compuşi heteroaromatici monociclici aflaţi la baza unor biomolecule deosebit de importante. Este vorba de compuşii derivaţi de la sistemul piridinc despre a căror importanţă informaţională în biosisteme se poate forma o idee cît de cît corectă, chiar şi numai prin simpla lor enumerare. Prezentarea acestora (schema 1) evidenţiază existenţa a două tipuri de compuşi: compuşi structurali (adică aminoacizi), la al căror nivel nu este potrivit să se mai revină asupra informaţiei structurale, intrinseci, şi compuşi cu funcţiuni informaţionale mult mai transparente (implicaţi vizibil în dirijarea evenimentelor metabolice fundamentale) este vorba de anumiţi cofactori. Este însă corect să se prezinte nu numai ceea ce credem că este vizibil, ci şi ceea ce pentru moment încă nu este bine lămurit şi, din acest motiv, vor fi prezentaţi şi unii compuşi ale căror funcţiuni sînt încă insuficient lămurite (aceasta se va face la momentul discutării detaliate a sistemului piridinic). Totuşi, pentru anterior [1]), se remarcă faptul că ei apar ca formaţi printr-un tip caracteristic de legătură numit *nucleotidic* (pentru a sublinia faptul că el este caracteristic codificării structurii nucleotidice). Ca şi în cazul nucleotidelor, plasarea convenabilă a unei grupe OH pe heterociclu (adică într-o poziţie chinonică faţă de heteroatom) determină posibilitatea existenţei unui echilibru ceto-enolic puternic deplasat în favoarea formei ceto, avînd drept consecinţă promovarea unui atom de H reactiv la atomul de N. Acest H se elimină cu gruparea OH a serinei ducînd la formarea derivatului alanilic respectiv. Realizarea structurii amfionice a heterociclului (însoţită de apariţia formei aromatice — vezi paranteza în schema 1), deşi nu este exclusă, nu pare totuşi foarte probabilă, astfel încît pentru cei doi compuşi este poate mai corect să se spună că prezintă o structură kripto — sau pseudo-aromatică. Totuşi, considerarea lor ca derivaţi hidroxipiridinici este, în mod categoric, îndreptăţită.

Asupra următorilor doi compuşi (III) şi (IV), respectiv, desmozina şi izodesmozina (izomeri) componente ale unei proteine fibroase elastice, cu structură (precum reiese din structura acestor monomeri) reticulată este de făcut o anumită observaţie structurală care îi plasează în totală opoziţie cu primii. Este vorba de faptul că în timp ce la compuşii (I) şi (II) structura de tip chinoid, neionică, este predominantă, la compuşii (III) şi (IV), din contră, o asemenea structură nu este posibilă. Ba, ceva mai mult, structura aromatică (în acelaşi timp şi cationică) pare singura posibilă în această situaţie, deşi caracterul ionic nu pare să contribuie decisiv la îndeplinirea funcţiunii structurale a compusului (reticularea prin 4 faţă de reticularea prin 3 centre de reticulare pare să nu aducă un plus prea mare). Referitor la raporturile celor doi izomeri



Schema 6

este de remarcat faptul că pozițiilor 3 și 5 din nucleul piridinic li se recunoaște un statut de identitate printr-o substituție elocventă (cu radicali identici, în timp ce pozițiile 1 și 4 au în ambele situații (adică în cazul celor 2 compuși) substituții diferite (poziția 1 este cea mai încărcată ca masă moleculară a substituentului în timp ce poziția 4 este încărcată mai puțin în cazul desmozinei, iar în cazul izodesmozinei este complet liberă). În fine, deși diferite din punct de vedere al simetriei generale a heterociclului, pozițiile 2 și 4 (în mod egal se poate spune și 2 și 6) se manifestă analog admițînd aceeași încărcătură (același substituent).

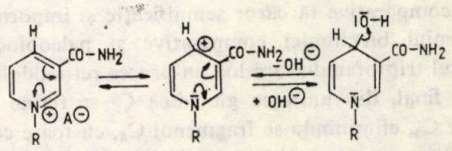
Aceasta constituie, printre altele, și o manifestare a unui același tip de reactivitate. Chiar dacă unii autori consideră cele două dezmozine izomere ca fiind formate din 4 resturi de lizină [2], se impune precizarea că, deși piridina ar fi putut rezulta prin dezaminarea ciclizantă a lizinei urmată de 3 dehidrogenări succesive, situația nu este aceasta. De ce sinteza nu urmează această cale simplă (în concepția noastră)? Sau, de ce nu se formează piridina din aminozaharuri (închiderea heterociclului prin NH în loc de O), urmînd *metodologia* benzinică a deshidratărilor etc.? La aceeste întrebări nu poate răspunde decît trecutul biochimic al acestui proces, pentru care se pare că triptofanul primează asupra lizinei (dar, cu toate acestea ambii aminoacizi, codificabili). Cel puțin, în lumina cunoștințelor noastre actuale asupra biogenezei nucleului piridinic se poate afirma că între *resturile de lizină* participante la realizarea structurii desmozinelor există o diferență, existînd 4 asemenea resturi care suferă modificări mai puțin semnificative, dar totuși diferite ca amplasare. În acest sens, radicalul din poziția 1 este practic nemodificat, cel din poziția 4 (și respectiv 2 pentru izodesmozină) este scurtat cu o grupare CH_2, în timp ce la cei doi radicali din pozițiile 3 și 5, scurtarea este cea mai pronunțată (două grupe CH_2). De reținut că scurtarea se referă la scheletul hidrocarbonat începînd însă de la extremitatea $-NH_2$.

Se mai ridică, în privința desmozinelor, încă o problemă de geneză biochimică. Regula sintezei aminoacizilor atipici (necodificabili) este că ei se codifică (se reprezintă) sub forma celui mai apropiat (structural) aminoacid codificabil, care, apoi, suferă transformările care îi dau individualitatea respectivului aminoacid atipic. Acest lucru este greu de imaginat, și deci de admis, în situația desmozinelor. Coordonarea sintezei concomitente a 4—5 catene polipeptidice spre un centru unic de reacție (unde ar urma să se producă sinteza desmozinei) este mult mai puțin probabilă decît peptidizarea extremităților aminoacidice deja existente ale aminoacidului reticulant. În sfîrșit, depășind zona compușilor structurali (și fără a fi epuizat problemele), se poate observa că, dintre compușii cu rol informațional foarte activ, dinamic, se remarcă, în mod cu totul deosebit, din rîndul compușilor piridinici, vitamina PP (precursoare a NAD și NADP) — compusul (VIII) și cele 3 forme ale vitaminei B_6, respectiv, compușii (V), (VI) și (VII) din aceeași schemă 1.

Așa cum reiese cu ușurință din desen, pentru cei trei compuși există o zonă radicalică (dreptunghiul mare format din linii punctate) și o zonă funcțională (dreptunghiul mic format, de asemenea, din linii punctate). Referitor la zona radicalică se observă că structura piridinică este stabilă, aromatică, cu oxidril plasat în poziția 5, deci fără posibilitate de a duce la o izomerizare de tip ceto-enolic cu posibilități de transfer protonic la atomul de N. Ceva mai mult, grupa CH_3 respingătoare de electroni, din poziția 6, stabilizează legătura dublă, astfel încît întărește caracterul fenolic al grupei OH din poziția 5.

În toate cele trei situații, gruparea hidroximetil din poziția 3 (marcată în schema 1 printr-un asterix) poate face obiectul unei derivatizări (prin fosforilare). Deci, în cazul celor trei compuși citaminici, structura piridinică este deosebit de stabilă. Această structură nu este implicată în mod direct în actul catalitic, ea asigurînd numai: a) reactivitatea funcțiunilor alcool, amină și aldehidă atașate la C_4 al sistemului aromatic și b) legarea prin fosforilare a substituentului hidroximetil, atașat la C_3 al sistemului aromatic, la sistemul enzimatic corespunzător.

În cazul ultimului compus. (VIII), situația este însă diametral opusă, sistemul piridinic participînd în întregime, și cu prețul unei modificări structurale fundamentale la realizarea actului catalitic. În această situație, structura aromatică (și care în mod obligatoriu se prezintă în formă ionică spre deosebire de cazurile anterioare) se izomerizează la o structură tot ionică, dar nearomatică ci mai curînd de tip chinonic (am putea spune, o formă anhidră care ar rezulta teoretic din dehidroxilarea unui 4 hidroxiderivat ipotetic) (vezi schema 2 ultima formulă).

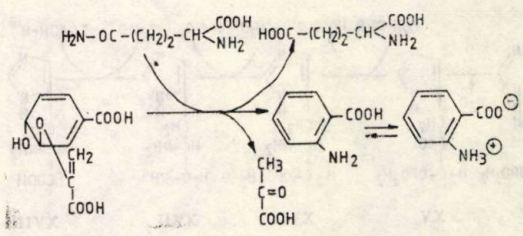


Schema 7

Dar cursul adevărat al procesului este nu adiția ionului $OH^{\ominus}$ la carbocationul piridinic, ci adiția ionului $H^{\ominus}$ (hidrură) mult mai mic decît primul. Procesul se produce chiar cu smulgerea acestui ion din legătura sa cu atomul de carbon, căruia, răpindu-i-se dubletul de legătură, i se transmite starea cationică. În realitate, în acest proces, formarea ionului hidrură este pur și simplu forțată de atacul electrofil al carbocationului izopiridinic.

Revenind deci la biogeneza triptofanului, trebuie să se rețină că ea pornește de la ciclul acizilor ciclohexancarboxilici (al aromatizării) și anume de la acidul chorismic. Aceasta, prin reacția cu glutamina (și eliminarea de acid glutamic) elimină o unitate C_3 (o moleculă de acid piruvic) și, în același timp, suferă nu numai o aminare, dar și o izomerizare, astfel încît, în final se formează acidul antranilic. Procesul ar avea următoarea reprezentare simplificată (care, evident, nu reflectă decît global reacția și, deci, neglijează etapele intermediare):

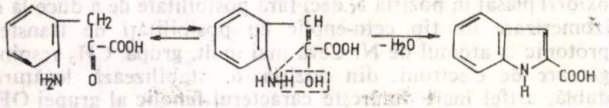
Caracteristicile acestui proces ar fi următoarele: a) eliminarea unității C_3 din corismat (deși păstrarea ei pentru ciclu



Schema 8

ndolic ar fi o comportare normală); b) gruparea NH_2 provine de la glutamină, dar nu printr-un proces de transaminare (procesul nu are deci nimic redox; s-ar părea că se evită cu multă grijă eventualele complicații redox); c) gruparea NH_2 nu ajunge în *m*- sau *p*- (unde sînt grupe OH), ci în *o*- (unde nu există așa ceva); d) antranilatul este considerat a priori punctul de pornire al sintezei triptofanului.

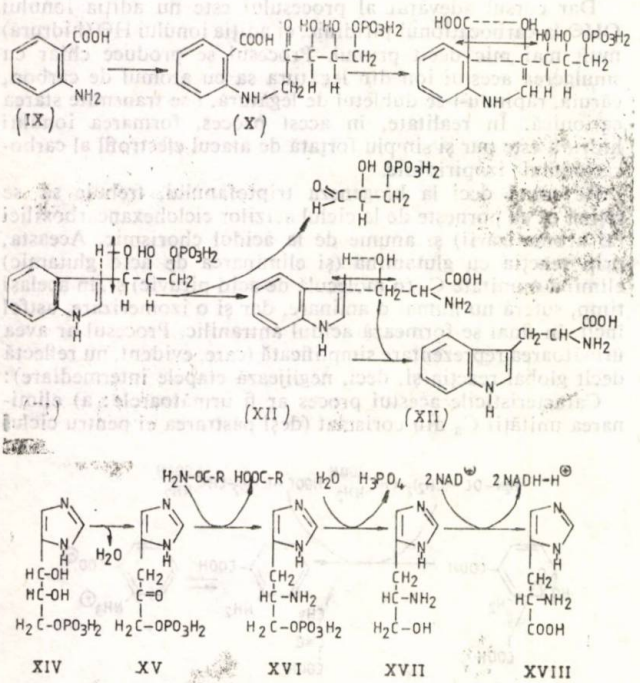
În fine, înainte de a trece la biogeneza triptofanului poate nu ar fi lipsit de interes să se observe că, deși există numeroase manevre cu unități C_3, formarea triptofanului refuză (adică nu practică) tocmai una dintre aceste sinteze care altfel ar fi deosebit de simplă:



Un asemenea proces, care pleacă de la formula 6 (aromatic) +3 (piruvic), lasă în structura indolică nesubstituită tocmai poziția 3 și ocupă poziția 2, astfel încît: a) substituentul se trimite obligatoriu în poziția 3 și b) după substituirea poziției 3, poziția 2 se poate elibera foarte ușor prin decarboxilare. Iată însă că acest curs al reacției este respins de biosistem, procesul mergînd mult timp pe calea derivaților antranilici. Această insistență asupra acidului antranilic este un element foarte caracteristic procesului formării triptofanului. Se mai reține, în treacăt, faptul că cei doi substituenți fixează destul de energic, între atomii de carbon de care sînt legați, o legătură dublă.

Înainte de a face vreo observație asupra acestei sinteze, ar fi interesant să se considere ultima etapă (etapa transformărilor unității C_3) din foarte interesanta sinteză a histidinei (proces catabolic pornind de la ATP).

Dacă se compară procesele de la (XI), la (XIII), și de la (XIV), la (XVIII), adică cele două căi de transformare a unității C_3 atașate la structurile heteroaromatice caracteristice ale triptofanului și histidinei, se vor putea face următoarele remarci comparative (a căror semnificație și importanță cad în domeniul biochimiei comparative și paleobiochimiei): a) în cazul triptofanului are loc un proces retroaldolic (astfel încît, în final, din unitatea glucidică C^5 se reține doar un fragment C_3, eliminîndu-se fragmenul C_3, cu toate că tocmai de un fragment C_3 ar avea nevoie compusul). Utilizarea procesului retroaldolic nu este o noutate în materie de metabolism al aminoacizilor. El este practicat într-un mod foarte particular și chiar între doi aminoacizi foarte important (ambii codificabili), serina și glicocolul (serina trece în glicocol prin scindare de tip retroaldolic a unei molecule de CH_2O). O amintire a metabolismului glucidic? b) eliminarea fragmentului C_3 (gliceraldehidă) este urmată de atașarea unui fragment C_3 (alanil din serină); aceasta reprezintă refuzul căii metabolice urmate de histidină (o cale lungă) în favoarea unei căi scurte (și care, totodată, evită două etape redox: transaminarea și oxidarea la COOH, la care nucleul indolic ar putea avea unele sensibilități nedorite). Dacă se vor considera cele două situații în care se manevrează unități C_3 (histidină și triptofan), din punctul de vedere al moleculelor precursoare și al produselor de reacție, se va observa un tablou foarte diferit. Pentru cazul histidinei, procesul formării părții heterociclice este, în mod categoric, de tip catabolic, degradativ. Putem spune că o moleculă de ATP este distrusă pentru a se reține din structura sa partea imidazolică (distrugerea începe din punctul în care se încheie sinteza nucleului pirimidinic al purinei de bază — adenina). Din momentul degajării structurii imidazolice, procesul, printr-o simetrie care lasă impresia unei compensații, devine un proces evident de sinteză dirijată, care urmărește realizarea structurii alanilice a catenei C_3. În acest punct se pune problema: de ce histidina își refuză soluția triptofanului? De ce nu rejectează unitatea de aldehidă 3 fosfoglicerică așa cum se întîmplă în cazul triptofanului, și de ce preferă sinteza laborioasă în locul preluării unității alanil gata formată? Căci este o preferință a căii metabolice. Problema ar avea drept consecință implicarea, în metabolismul histidinei (aminoacid nu numai codificabil, dar și foarte important în metabolismul unei structuri informaționale, ADN, unde participă la realizarea structurii proteinelor histonice), a unui aminoacid și el codificabil (și cu implicații comparabile, căci fosfoserina din proteinele responsabile, în procesul reglajului genetic, de unele fenomene importante, nu poate lipsi). Altfel spus: din punctul de vedere al implicațiilor în metabolismul și funcționarea materialului genetic — acizii nucleici — cei doi aminoacizi codificabili par a fi contemporani. Deci lipsa de serină la vremea stabilirii căii de sinteză a histidinei nu poate fi un motiv. De ce își refuză histidina dependența de serină? Pentru cazul triptofanului, procesul este însă, din contră, un drum continuu al sintezei. Sintezei ciclului benzenic îi urmează sinteza ciclului pirolic. În acest punct apare din nou aceeași problemă a unității C_3. Această unitate identică celei fixate la structura imidazolică nu este transformată în radical alanil pe calea cunoscută la histidină, ci expulzată prompt prin scindarea retroaldolică. Imediat urmează fixarea unității C_3 alanilice din structura serinei. Triptofanul preferă scurtarea drumului și acceptă dependența de serină (deci un alt aminoacid codificabil). Și acest lucru se petrece în felul în care se petrece și pentru minozină, leucenol și mulți alții (dar care nu au importanța triptofanului și chiar pot fi priviți de multe ori drept curiozități). Privită în perspectiva celor 3 etape ale sale (nucleu benzenic, nucleu pirolic, grefă alanilică), sinteza triptofanului pare cumva expeditivă, chiar didactică, și parcă obsedată de graba realizării modelului final. Particulară în mod evident rămîne doar etapa acid corismic — acid antranilic. Structura heteroaromatică se realizează cu respectarea celor două individualități ciclice (benzenică și pirolică). Heterociclul aromatic de bază, indolul, apare și liber în natură. Acest fapt ar putea fi justificat de apariția lui în cursul formării triptofanului. Același lucru nu este însă valabil în cazul benzenului, structura aromatică de bază a fenilalaninei. Benzenul apare și el liber în natură, dar sinteza fenilalaninei (ca și a tirozinei de altfel) nu decurge separat încît odată format benzenul, acestuia să i se aplice unitatea C_3. Pentru a apare liber, benzenului trebuie, din contră, să i se elimine substituentul. În fine, considerînd în aceeași ordine de idei imidazolul, sistemul heteroaromatic de bază al histidinei, pînă în prezent acest sistem heteroaromatic nu s-a găsit în stare liberă în natură.



Schema 9

BJBLIOGRAFJE

1. NENIȚESCU, C. D. „Chimie organică", **II**, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968. p. 316.
2. ZAMFIR, M, Rev. Chim. (București), **40**, nr. 3, 1989, p. 268, nr. 4,, 1989, p. 353; nr. 5, 1989, p. 461; nr. 6, 1989, p. 557; nr. 7, 1989, p. 650.
3. MICHAL, G. „Biochimical pathways", A_3A_3, Ed. Boehringer, Mannheim, 1978.
4. BODEA, C. „Tratat de biochimie vegetală", **I**, Ed. Academiei Române, 1964 p. 258.

MARKETING—MANAGEMENT

Activitatea de inginerie bazată pe cea de management în proiectare

În Germania, la scară industrială se dezvoltă un sector de management care urmează să se ocupe de activităţile legate de diverse aprobări pentru instalaţii şi produse realizate în ţară. Această activitate trebuie să fie desfăşurată la nivelul filialelor firmelor, nu pe bază juridică ci pe bază de concurenţă, datorită faptului că în sistemul actual durează foarte mult obţinerea aprobărilor. În noul sistem, nu este implicat managerul, care se ocupă de proiectare, direct în producţie şi se urmăreşte reducerea duratei de obţinere a aprobărilor şi luarea deciziilor corecte, de comun acord cu toţi colaboratorii.

În prezent, şi legislaţia face ca acest timp de decizie să fie prelungit, consiliul care dă aprobările fiind presat de secţia de proiectare. Această întîrziere are efect şi asupra investiţiilor alocate. Specialiştii în problemă au arătat că procedura pentru obţinerea aprobărilor este complicată, de aceea trebuie neapărat simplificată. Din acest motiv se caută „mijloace de accelerare" şi în domeniul investiţiilor. Numărul verigilor din aparatul decizional trebuie redus, simţindu-se nevoia de o reorganizare generală şi datorită faptului că proiectanţii sînt implicaţi direct în luarea deciziilor.

În cazuri speciale, la dorinţa solicitantului se vor putea lua astfel şi măsuri de urgentare a aprobărilor, urmînd, eventual, ca solicitantul să plătească anumite taxe.

Conform părerilor specialiştilor, se pot impune măsuri de urgentare pentru un număr de proiecte sau pentru un anumit proiect, prin accelerarea luării deciziilor, avîndu-se în vedere dreptul de a cere concentrarea unui număr de răspunderi asupra unui singur factor.

Pentru toate acestea este necesar să se ajungă la un management dinamic, prin introducerea de noi proceduri în luarea deciziilor. Managerul care se ocupă de activitatea de proiectare poate să fie particular sau angajat al statului. El trebuie să ştie să propună un proiect, astfel încît acesta să nu fie respins şi deci să ţină seama de toţi factorii pe care îi implică proiectul respectiv. Aceste idei nu sînt noi. Au fost aplicate deja, la firma Daimler-Benz cu sediul la Rastatt, Germania, care activează cu manager de stat, desemnat de Camera pentru Industrie şi Comerţ, pe landuri (Industrie und Handels Hammern).

Conform modelului american, se tinde să se lucreze cu mediatori, mai ales în domeniul protecţiei mediului înconjurător. Astfel, managerul are sarcina de a urgenta procedurile legale, de a se ocupa de actele necesare, astfel încît, executantul să ştie ce acte sînt necesare în vederea încheierii unui contract şi cîte contracte va avea.

În vederea rezolvării acestei situaţii, există două soluţii:

1. Din conducerea firmei, poate fi desemnat un angajat care să aibă autoritate separată în sensul menţionat.
2. Se poate apela la un specialist particular, care să aibă toate drepturile şi îndatoririle necesare în sensul menţionat.

Angajatul particular nu are voie să divulge proiectele firmei la alte firme concurente şi trebuie să găsească soluţii rapide din punct de vedere legal. Pentru aceasta, angajatul particular trebuie să fie cointeresat în aplicarea proiectului. Firma, poate, în orice moment, să tragă la răspundere pe managerul particular. Specialiştii în management din Germania, sînt de părere că aprobările menţionate nu pot fi date de parlamentari (Bundestag-Landtag). De aceea, este necesar să se ia măsuri în domeniul legislativ.

Chemische Industrie, nr. 12, 1990, p. 14 L.P.

Noua organizare a firmei ICI

Pretenţiile clienţilor sînt din ce în ce mai mari. După 1989 cerinţele pe piaţa europeană s-au modificat: a scăzut numărul de firme care se ocupă cu livrări şi servicii iar clienţii doresc, din contra, o perfecţionare, în acest domeniu, cu diversificarea paletei de servicii.

Concernul britanic „Imperial Chemical Industries PLC", de exemplu, se confruntă cu situaţia de a nu a mai avea o structură corespunzătoare în raport cu cerinţele pe plan european. Astfel, noua organizare trebuie să urmărească două scopuri: creşterea eficienţei pe piaţă şi îmbunătăţirea nivelului de eficienţă internă. Responsabilităţile filialelor europene vor fi împărţite altfel pe plan regional. Clientul se poate aştepta în prezent ca filiala să-şi asume întreaga răspundere atît pentru proiecte cît şi pentru soluţii. Structura concernului ICI a fost, astfel, modificată. În 1960 cînd ICI a devenit o firmă importantă pe plan european, existau 75 filiale. Pe lîngă acestea au apărut încă 15 „National Companies" care reprezintă interesele ICI. O parte din afaceri se încheie prin aceste reprezentanţe şi filiale. Există peste 30 de firme şi organizaţii care se ocupă cu vînzări.

Conform celor menţionate de directorul ICI — Europa, structura se va modifica devenind mult mai simplă.

- Firma ICI fondată în 1966 în Belgia, se va numi ICI—Europe, va avea o responsabilitate mai mare şi va avea sediul la Bruxelles.
- În Europa de vest firma va trece la domenii noi în afaceri, avîndu-se în vedere o reţea de servicii cuprinzînd şase centre, avînd manageri regionali. Aceste zone sînt: Europa centrală (Germania, Austria, Elveţia), Franţa, Italia, Belgia-Luxemburg, Iberia (Spania, Portugalia) şi Europa de nord (Danemarca, Suedia, Norvegia, Finlanda).
- Activitatea comercială va fi efectuată direct de către cele 10 filiale ICI şi nu de firma naţională.

Frankfurt va fi centrul regiunii Franţa şi Milano centrul regiunii Italia. Centrele pentru Belgia-Luxemburg, Iberia şi Europa de Nord vor fi stabilite ulterior. Se va stabili, de asemenea, un centru pentru Marea Britanie şi Republica Irlanda. În ceea ce priveşte centrele regionale pentru servicii se va căuta o valorificare mai bună a resurselor şi dotărilor existente, o reducere a costurilor cît şi un know-how cu funcţionalitate şi profesionalitate înalte.

Restructurarea a fost necesară şi datorită faptului că solicitanţii şi firmele care se ocupau de livrări, s-au dezvoltat foarte mult. În timp ce în 1960 ICI avea pe plan european o cifră de afaceri de 30 mil. £, în 1989 aceasta a ajuns la 3,2 mrd. £.

Fabricanţii de automobile şi firmele specializate în echipamente electronice nu au mai vrut să ducă tratative cu firmele naţionale şi cu firme mici. Trebuie menţionat faptul că piaţa de produse chimice este relativ fragmentată. Cinci mari companii deţin 20% în acest domeniu. Pentru a se face o comparaţie, marii producători de automobile deţin 60% din totalul vînzărilor pe piaţa Europei de vest.

Nu se prevăd reduceri de personal ci dimpotrivă firma ICI va avea un număr mai mare de salariaţi. Astfel, în 1960 erau 800, în 1989 erau 17 000.

Nu s-a prevăzut nimic încă, în ceea ce priveşte extinderea activităţii acestei companii în ţările Europei de est.

În continuare se prezintă organizarea şi activitatea firmei ICI—Europe. Conducătorul firmei ICI—Europe este în colaborare cu consiliul de conducere consultativ căruia îi aparţin

directorii de afaceri şi directorii serviciilor funcţionale răspunzători pentru elaborarea strategiei ICI pentru Europa în anii '90. Managerii regionali (Regional Managers) care se instalează în centre de servicii ale fiecărei regiuni sînt răspunzători pentru ca fiecare departament de afaceri să primească sprijinul serviciilor reunite. Sarcinile managerilor regionali sînt, printre altele, identificarea şanselor de afaceri şi menţinerea la cel mai înalt nivel a contactelor cu clienţii. Consiliul regional cuprinde managerii afacerilor ICI în regiunea respectivă. Ei colaborează cu managerul regional pentru ca să detecteze şansele de afaceri care privesc mai multe departamente astfel încît ICI să profite la maximum de prezenţa lor în regiune. În regiunile care cuprind mai mult decît un land, rolul de manager naţional revine managerului cu stagiul cel mai mare în servicii şi care în mod obişnuit poartă răspunderea unui proiect sau a unei afaceri. Totodată, el este purtătorul de cuvînt al firmei ICI—Europe în acest land.

Întreaga răspundere pentru vînzări o are ICI Businesses. Se prezintă în articole şi organigrama firmei ICI—Europe.

Chemische Industrie, nr. 11, 1990, p. 40

L.P.

O acţiune strategică—Cooperarea firmei BASF cu concernul Gazprom U.R.S.S.

Firma Wintershall AG filiala companiei BASF şi concernul Gazprom din U.R.S.S. vor forma o nouă firmă de comerţ cu gaze naturale denumită Zarubcshgaz.

Motivele înfiinţării acestei firme sînt:

— interesul firmei BASF de a colabora cu ţările din Europa de est;

— asigurarea pe termen lung a resurselor de gaze naturale;

— extinderea afacerilor pe termen lung;

—concurenţa faţă de firma Ruhrgas AG.

Este vorba şi de dorinţa părţii sovietice de a face afaceri în Europa de vest în perspectiva ieşirii de sub tutela statului. Gazprom este cel mai mare producător de gaze naturale pe plan mondial. Acesta mai produce în afară de gaze naturale: petrol, sulf şi gaze condensate. Cuprinde 450 000 lucrători şi dispune de o reţea de distribuire de 220 000 km avînd în 1990 un debit de 823 mrd. m³ gaze naturale. Este în curs transformarea acestui concern de stat în societate pe acţiuni.

Elementele colaborării

— Comercializarea în comun a gazelor naturale din URSS şi din alte părţi, în Germania;

— Proiectarea şi realizarea unor noi reţele pe mare distanţă pentru transportul gazelor naturale;

— Comercializarea în comun a gazelor naturale în Europa de vest. În acest scop firma Zarubcshgaz este interesată să colaboreze cu firmele: Erdgashandel GmbH (Berlin), Wintershall Erdgas Handelshaus GmbH şi STEGAL GmbH. Firma STEGAL construieşte noi reţele de conducte pentru gazele naturale cît şi conducte care să treacă din punctul de frontieră Sÿda din Cehoslovacia prin Turingia şi Saxonia ajungînd pînă la Vitzeroda, la graniţa dintre Turingia şi Hessen.

Conform afirmaţiei directorului firmei Wintershall, se va asigura necesarul consumatorilor din Turingia şi Saxonia cît şi transportul în Germania. Această afacere va corespunde şi intereselor firmei BASF.

Conductele realizate de firma STEGAL vor avea 300 km lungime. Investiţiile se vor ridica la 400 mil. DM. Se vor comercializa anual 8 mrd. m³ gaze şi conform specialiştilor firmei STEGAL încă 2 mrd. m³ în plus pentru Germania. Conductele realizate de firma STEGAL se vor uni în punctul Vitzeroda cu cele realizate de firma Mitte-Deutschland-Anbindungs Leitung (MIDAL).

Firma Wintershall a conceput în anul 1989 planul pentru instalarea conductelor în partea de nord-vest (de la Emden la Ludwigshafen cu un punct de acumulare a gazelor naturale la Rehden).

Aceste conducte vor avea o lungime totală de 580 km implicînd o investiţie de ~1,2 mrd. DM. Firmele MIDAL şi STEGAL ţin seama atît de resursele din U.R.S.S. cît şi de cele din Marea Nordului.

Capacităţile de transport vor fi peste necesarul propriu şi vor fi puse şi la dispoziţia terţilor.

Firma Wintershall a apreciat să comercializeze în anul 1990 ~3 mrd. m³ gaze naturale. Astfel, se va acoperi o parte din necesarul firmei BASF, aceasta obţinînd împreună cu filialele peste 2 mrd. m³/an.

Chemische Industrie, nr. 11, 1990, p. 42

L.P.

Descentralizarea afacerilor şi unificarea sectorului organizatoric al firmei Deutsche Solvay Werke GmbH

Firma Kali Chemie, Hannover s-a unificat în 1990 cu firma Deutsche Solvay Werke GmbH, Solingen. Dacă înainte activitatea era centralizată şi intra în sarcina firmei Deutsche Solvay Werke, în prezent fiecare filială îşi efectuează afacerile semi-independent. Operativitatea în cercetare, producţie, marketing şi vînzare impune descentralizarea, formîndu-se centre de producţie independente. În acest fel se urmăreşte o creştere a flexibilităţii, comunicarea şi luarea deciziilor realizîndu-se mai rapid.

Structura organizatorică a firmei Deutsche Solvay Werke GmbH la 1 ianuarie 1991 era următoarea:

1. Domenii importante: conducere afaceri, aprovizionare şi logistică, control, finanţe, cercetare-dezvoltare, informatică, personal, juridic, tehnică, protecţia mediului înconjurător.

2. Unităţi de producţie: Solvay Alkali GmbH (Solingen), Solvay Salz GmbH (Solingen), Solvay Kunststoffe GmbH (Solingen), Akor Holding GmbH (München), Dosowag Materialschutz (Düsseldorf), Solvay Fluor und Derivate (Hannover), Solvay Barium Strontium (Hannover), Solvay Catalysts GmbH (Hannover), Peroxid Chemie GmbH (München), Solvay Pharma Deutschland (Hannover), Solvay Enzymes GmbH (Hannover), Danemark Protein A/S (Nore Vium), Solvay Umwelt Chemie GmbH (Hannover) şi Soltronic GmbH (Hannover).

Deja cu ani în urmă, la nivelul firmelor Kali-Chemie în Hannover şi Solvay-Chemie în Solingen s-a început coordonarea activităţii de conducere. S-a început „de sus" trecîndu-se la o unică coordonare. Acelaşi lucru s-a făcut în domeniul tehnicii, logisticii, informaţiei şi protecţiei mediului înconjurător. În prezent se trece la domeniul tehnic care îşi are sediul la Rheinberg.

Pentru toate celelalte domenii importante, cum ar fi activitatea economică şi de conducere, sediul va fi la Hannover (Sediul principal al firmei Solvay Deutschland fiind la Solingen). La Hannover posibilităţile pentru afaceri, chiar şi din punct de vedere geografic, sînt mai mari. În schimb, la Solingen există spaţiu mai mare pentru unităţile productive. Conducerea firmei Solvay Deutschland a arătat că procesul de restructurare este de lungă durată.

Chemische Industrie, nr. 2, 1991, p. 32.

L.P.

Perspectivele surselor energetice şi ale energiei electrice în Europa de vest

Industria europeană de petrol şi gaze şi-a revenit după criza puternică a preţurilor din 1986, iar pentru decada '90 se apreciază o oarecare stabilitate a preţurilor mondiale în acest domeniu. Companii şi organizaţii mari şi mici au început să investească din nou, în noi proiecte în diferite sectoare de activitate, în domeniul explorării şi dezvoltării rafinăriei, petrochimiei şi marketingului. Se construiesc noi conducte de gaze — la suprafaţă sau marine — şi sînt perfecţionate terminalele.

În industria ţiteiului, activitatea de piaţă se va dezvolta puternic în sectorul transportului combustibilului. Există noi şi importante tendinţe de dezvoltare în industria gazelor naturale deoarece industria energiei electrice începe să treacă, de la cărbune şi ţiţei drept combustibil primar pentru generarea energiei, la cantităţi din ce în ce mai mari de gaze naturale.

Europa de vest a continuat însă să consume ţiţei la un ritm de 11—12 mil. barile pe zi, după prăbuşirea preţurilor ţiteiului şi gazelor naturale din anul 1986. În această situaţie, valoarea maximă a industriei a fost evaluată la 70—80 mil.$/zi. Deoarece preţul ţiteiului pe plan mondial aproape s-a triplat, valoarea actuală a industriei este de 250 mil.$/zi. Această situaţie este numai pentru ţiţei. Mai multe milioane trebuie să se adauge pe zi, dacă se iau în considerare şi gazele naturale.

Astfel, această industrie ale cărei produse sînt cerute permanent, continuă să aibă nevoie de instalaţii, conducte, valve, pompe, instrumentaţie şi toate celelalte categorii de echipamente care fac operabile, astfel, o serie de industrii. În ultimii ani, preţul ţiteiului, nu numai că nu a mai crescut, ci a rămas stabil. Planurile de investiţii ale companiilor de ţiţei au devenit stabile şi cererea de echipamente a devenit mai optimistă.

European Energy Week, 21 mai, 1990, p 2 L.P.

Perspectivele noilor structuri ale cererii şi ofertei de energie în Europa de vest

Încă de la începutul anilor '70, concernele mari din Europa de vest care activau în industria resurselor energetice — cărbune, ţiţei, gaze naturale, energie nucleară şi energie electrică —au fost concentrate pe garantarea cererii de resurse energetice, o maximă economie în producere şi utilizare şi flexibilitatea în alegerea combustibililor primari.

Odată cu revoluţia preţurilor ţiteiului OPEC din 1973 au apărut creşteri mari ale resurselor energetice şi deci S.U.A. şi o serie de ţări europene au început să aibă îndoieli în ceea ce priveşte viitorul ofertei de ţiţei în ţările dezvoltate. S-a dezvoltat o nouă strategie în domeniul energiei. Au fost descoperite noi surse de ţiţei şi noi produse energetice. Într-o perioadă de aproape 15 ani, zăcămintele de ţiţei şi gaze din Marea Nordului au furnizat Europei de vest produse indigene. Descoperirea şi dezvoltarea rezervelor noi de ţiţei şi gaze din Alaska au constituit surse noi şi alternative de hidrocarburi, pentru America de Nord. Comerţul cu cărbune a devenit mai important în China, Columbia, Polonia, Australia şi U.R.S.S., extinzîndu-se potenţialul pe plan mondial în Europa de vest şi Statele Unite.

Afară de aceasta, odată cu dezvoltarea energiei nucleare în America de Nord şi în diverse ţări din Europa de vest, au apărut schimbări în structura consumului de energie.

În plus, gazele naturale au început să aibă un rol mai important în cadrul surselor energetice. În S.U.A., industria de gaze a fost restructurată. Au fost construite noi reţele de conducte pentru a prelua cantităţile mari de gaze din Yamal (Siberia). Au fost descoperite rezerve importante de gaze în Marea Nordului, în special în exploatările Norvegiei. O nouă conductă livrează gaze de aici la Zeebrugge. În viitor, o reţea de conducte va lega Spania cu principalele zone deţinătoare de gaze naturale din Europa de vest.

Conform afirmaţiilor IEA (International Energa Agency), cererea de energie electrică în Europa de vest, în următoarea decadă, se prevede să crească în acelaşi ritm cu produsul intern brut (GDP), respectiv, 1,2% pe an. Se prevede, de asemenea, o creştere mică a cererii de ţiţei în comparaţie cu cea a celorlalte resurse energetice. Ca rezultat, participarea ţiţeiului în cadrul consumului total de energie va continua să scadă, deşi volumul ofertei de ţiţei se prevede să crească.

Deşi producţia de ţiţei şi produse derivate se prevede să scadă treptat în următori 10—20 ani în Europa de vest, dependenţa Europei de resursele de ţiţei de import va creşte în special pentru combustibil destinat transportului. Producţia de cărbune se prevede să scadă în Europa de vest, în timp ce cererea va continua să crească. Permanent, se va mări mult importul de combustibil solid. IEA apreciază că cererea de gaze naturale în Europa de vest va depăşi producţia şi că va creşte importul din U.R.S.S., nordul Africii şi din alte zone.

Situaţia energiei diferă mult în diferitele ţări din cadrul OECD. Astfel, în Statele Unite, din cauza creşterii anticipate a cererii de energie electrăc va fi necesară o nouă generaţie de instalaţii. În ţările din Europa de vest, situaţia este diferită. Astfel, în R. F. Germania, în următorii 10 ani, nu se prevăd noi instalaţii energetice. Aceeaşi perspectivă este şi în Franţa. Există, totuşi, obiective comune prin care toate ţările membre OECD au în plan creşterea eficienţei energiei — în producţie, distribuţie, aprovizionare şi utilizări finale.

Vor fi dezvoltate noi tehnologii în următorii 20 de ani, ca de exemplu: gazeificarea cărbunelui, combustia în strat fluidizat, combinaţia căldură-energie şi proiectarea unor noi turbine.

Acestea constituie unele din principalele concepte care se vor declanşa. Nu poate fi nici un dubiu că instalaţiile energetice, sistemele de distribuţie şi aparatele, în următoarea decadă, vor încorpora tehnologii, echipamente, materiale şi asamblări care au fost deja dezvoltate pentru creşterea eficienţei generaţiei de energie, distribuţie şi consum.

În acelaşi timp însă, problemele de protecţie a mediului înconjurător, pe plan mondial, vor afecta în viitor proiectarea şi construcţia instalaţiilor energetice şi în mare măsură, nivelul investiţiilor pentru aceastea. Deja toate sectoarele industriei energetice, pe plan mondial, şi-au reexaminat metodele şi tehnicile pentru asigurarea că mediul va fi îmbunătăţit şi protejat. Grămezile de zgură din minele de cărbuni încep să fie „raţionalizate". În multe ţări, arderea gazelor cu flacără, pe terenurile petroliere, a fost interzisă. Emisiile de sulf din rafinăriile de ţiţei au fost eliminate. Emisiile gazelor sulfuroase şi azotoase din instalaţiile de generare a energiei electrice au fost controlate şi reduse. Este necesar, în continuare, să se intensifice conservarea energiei şi să fie utilizate sursele de energie disponibile, cu nivel cît mai scăzut de CO_2. De asemenea, se va extinde cercetarea şi dezvoltarea. Multe efecte nedorite sînt cauzate de emisiile în atmosferă a cantităţilor neconvertite de CO_2. Prin arderea cărbunelui, ţiţeiului şi a gazelor naturale — combustibilii fosili — rezultă mari cantităţi de emisii de CO_2. Nu a devenit încă disponibilă nici o tehnologie, prin care să fie limitate aceste emisii. Sînt unele succese în ceea ce priveşte dezvoltarea sistemelor de reducere a producerii gazelor nitroase şi sulfuroase de la instalaţiile energetice şi alte instalaţii. Multe sînt deja în funcţiune sau în curs de instalare, însă sînt foarte costisitoare. Protecţia mediului înconjurător este, încă, o problemă globală şi nu poate fi rezvolvată numai de ţările OECD. Pentru aceasta, este necesară o cooperare internaţională. Aceasta va implica creşterea transferului de tehnologii speciale, foarte costisitoare în ţările în curs de dezvoltare.

European Energy Week, 23 mai, 1990, p. 1. L. P

Industria chimică din Austria în anul 1989

În anul 1989, producţia în industria chimică a crescut cu 10%, la aproximativ 95 mrd. şilingi. Cele mai bune rezultate au fost înregistrate în sectoarele: produse organice şi anorganice, materiale plastice şi produse prelucrate din materiale plastice. S-au înregistrat creşteri importante şi în domeniile: fibre chimice, medicamente, lacuri, adezivi şi produse cosmetice. În schimb, vînzările de îngrăşăminte chimice au scăzut. În această ramură au lucrat aproximativ 57 000 persoane, cu 2% mai mult decît în 1988. S-au investit peste 8 mrd. şilingi care reprezintă aproape 9% din vînzări.

Europe Chemie nr. 5 ian. 1990 p. 4.

L. P.

Mărirea capacităţii de producţie în instalaţiile de etilenă în R. P. Chineză

Pînă în anul 2000, producţia etilenei în R. P. Chineză se prevede să ajungă la 3 mil. t/an. La sfîrşitul planului cincinal 1986/1990, vînzările de etilenă sînt apreciate la 2 mil. t/an (în 1990) care reprezintă de trei ori mai mult decît în anul 1985. În 1986, capacităţile instalaţiilor erau următoarele: cea din Yanshan (300 000 t/an), Lanzhou (72 000 t/an), Gaogiao/Shanghai (15 000 t/an), Jinshan/Shanghai (130 000 t/an), Liaoyang (90 000 t/an) şi Jilin (115 000 t/an).

Creşterea pînă la ~ 2 mil. t/an, apreciată pentru anul 1990, s-a realizat prin punerea în funcţiune a patru instalaţii mari, în perioada 1986/1990, cu capacitatea de producţie de ~ 300 000 t/an etilenă, fiecare. Astfel, în anul 1986 a intrat în funcţiune o instalaţie de etilenă în cadrul uzinei „Daqing Petrochemical General Plant", în provincia Heilongjiang. În iulie 1987 a intrat în funcţiune o instalaţie de cracare în cadrul uzinelor „Qilu Petrochemical Works" în Zibo, provincia Shandong cu capacităţile planificate: 300 000 t/an etilenă, 140 000 t/an polietilenă, 100 000 t/an alcool metilic, 80 000 t/an cauciuc butadienic. Tot în 1987, a intrat în funcţiune şi o mare uzină în cadrul complexului „Yangzi Ethylen Komplex" din Nanjing, provincia Jiangsu, care, în afară de 300 000 t/an etilenă, produce şi alte produse chimice (în total 2,3 mil. t/an).

A patra instalaţie de etilenă, cu capacitatea de producţie de 300 000 t/an, s-a construit în cadrul uzinelor firmei „Beijing Yanshan Petrochemical Corp". În anul 1989 a intrat în funcţiune cea de-a cincea instalaţie de cracare la uzinele firmei Shanghai Petrochemical Co. În cadrul acesteia va intra în funcţiune, în cursul anului 1990, o instalaţie de etilenă.

Pentru ca producţia să mai crească cu încă 1 mil. t/an, în următorii 10 ani se prevede construirea următoarelor noi instalaţii: în Puyang, provincia Henau, care va produce 140 000 t/an etilenă, 140 000 t/an polietilenă, 40 000 t/an polipropilenă şi 12 000 t/an butan. Aceasta va intra în funcţiune în anul 1993, iar investiţiile sînt apreciate la 786 mil. DM. A doua instalaţie va fi construită la Dushanzi, provincia Xinjiang, cu o capacitate de 14 000 t/an etilenă, care va intra în funcţiune tot în anul 1993.

În Fushun, provincia Liaoning, va intra în funcţiune o instalaţie de etilenă cu o capacitate de 115 000 t/an. Alte proiecte sînt planificate în: Maoming, provincia Guandong (300 000 t/an), Guangezhou, provi cia Guandong (130 000 t/an), Wuhan, provincia Hubei (110 000 t/an), Yueyang, provincia Hunan (110 000 t/an) şi o a doua instalaţie în Yngzi, provincia Nanjing (300 000 t/an).

Europa Chemie, nr. 5 ian. 1990, p. 4 L.P.

Situaţia sodei calcinate pe plan mondial.

Producţia de sodă calcinată a înregistrat nivele record la sfîrşitul anilor '70, apoi un declin la mijlocul deceniului '80 şi o nouă revenire în prezent.

Capacitatea mondială de producţie va creşte ca urmare a construirii unor instalaţii în Botswana şi China, a mai multor proiecte aflate în discuţie şi a deblocării instalaţiilor existente din Europa de vest şi S.U.A.

În ultimii ani s-au făcut reorganizări pe pieţele S.U.A. cît şi pe cele europene. Astfel, se prevede o creştere mare în industria sticlei, principalul domeniu de utilizare a sodei calcinate.

Trecerea bruscă a utilizatorilor de la sodă caustică la sodă calcinată, în S.U.A., în ultimii doi ani, pare să se fi atenuat în prezent, iar cererea de sodă calcinată s-a stabilizat.

Asia de sud-est şi Orientul Îndepărtat sînt zone cu un mare potenţial de creştere a pieţei.

Europa de vest. În anul 1988, capacitatea de producţie a instalaţiilor de sodă calcinată a fost de 7,255 mil, t, reprezentînd ~ 21% din capacitatea mondială. Producţia a fost de 6,3 mil. t, puţin mai mare faţă de cea din 1987 (6,275 mil. t). O scădere a consumului Pieţei comune la mijlocul deceniului '80, a dus la o restructurare şi o raţionalizare a pieţelor de utilizare. Capacitatea totală în cadrul Pieţei comune a scăzut, de la 7,3 mil. t în 1982, la 6,7 mil. t în 1988, cu închiderea mai multor unităţi de producţie. Începînd cu anul 1988, cererea în această zonă a devenit oarecum stabilă, majoritatea companiilor înregistrînd rezultate satisfăcătoare.

Cîteva companii lucrează încă la limita inferioară a profitului sau chiar cu o mică pierdere. Gradul de utilizare al capacităţilor a putut fi ţinut la ~ 80%, un minim necesar pentru producţia continuă. Industria a fost încurajată şi de preţurile curente scăzute ale energiei electrice, care constituie unul din factorii principali ce afectează costurile de producţie. Una din problemele cu care se confruntă această industrie, de mulţi ani, în Europa de vest, este rata scăzută de amortizare a instalaţiilor, care, în unele cazuri, a împiedicat investiţiile necesare pentru productivitatea continuă. Şi în prezent, aceasta creează probleme acestei industrii cu capital intensiv. De asemenea, soda calcinată este un produs greu de depozitat şi, în general, este vîndut agenţilor comerciali sau consumatorilor, în vrac, pe baza unor contracte pe termen lung. Consumul de sodă calcinată uşoară a scăzut în Piaţa comună cu aproape 20% în perioada 1982—1985, de la 1,8 mil. t, la 1,6 mil. t, şi în continuare, pînă la 1,46 mil. t în 1987. Aceasta a dus la scăderea vînzărilor în această zonă, de la 1,5 mil. t, la 1,25 mil. t în 1987. Producţia a scăzut, de la 1,754 mil. t, la 1,5 mil. t.

Procedeul principal utilizat pe plan mondial este procedeul Solvay folosit în cele ~ 60 de instalaţii de sodă calcinată de sinteză. Firma Solvay continuă să domine industria europeană, deţinînd ~ 63% din capacitatea disponibilă.

În prezent, firma Solvay produce sodă calcinată în nouă instalaţii în Europa de vest, în şapte ţări: R.F.G., Franţa, Italia, Belgia, Spania, Austria şi Portugalia.

După firma Solvay, firma ICI Soda Ash Products, Anglia, reprezintă cel de al doilea producător de sodă calcinată din Europa de vest.

Aceasta are două instalaţii în ţară, la Lostock şi Winnington/Wallerscote, care au, împreună, o producţie combinată de ~ 900 000 t/an. ICI a continuat să-şi modernizeze instalaţiile; numai în 1989 a investit 4 mil. £. La Lostock, a instalat un nou sistem de prelucrare a sodei care va duce la îmbunătăţirea proprietăţilor fizice ale produsului.

La Winnington se utilizează o tehnologie nouă pentru răcirea şi condensarea amoniacului gazos în proces. Această perfecţionare măreşte productivitatea instalaţiei şi reduce costurile de întreţinere.

În R.F.G. mai există alţi doi producători de sodă calcinată, în afară de filialele Solvay, şi anume Chemische Fabrik Kalk GmbH care produce 300 000 t/an sodă calcinată uşoară şi grea în instalaţia de la Köln şi Mathes und Weber, filială a companiei Henkel Mates und Weber care produce 280 000 t/an în instalaţia de la Duisburg.

În Franţa, în afară de Solvay, o mare producătoare este Rhône-Poulenc Basic Chemicals Co., filială a firmei Rhône-Poulenc, care, în afară de instalaţia de 550 000 t/an de la Le Madeleine, Franţa, este proprietarul principal al firmei Stauffer Chemicals of Wyoming, care exploatează o instalaţie de 1,95 mil. t/an în Green River, Wioming, S.U.A. Prin filiala sa, Compagnie Industrielle et Minière (CIM),

Tabelul 1

Țara	Ușoară în vrac	Compactă în vrac
R. F. Germania	403 DM/t	418 DM/t
Franța	1 135 Fr/t	1 170 Fr/t
Belgia	7 620 Bfr/t	7 920 Bfr/t
Italia	241 L It/kg	255 L It/kg
Austria	2 753 Sch/t	2 952 Sch/t
Spania	21 300 Ptsa/t	22 800 Ptsa/t
Portugalia	26 380 Esc/t	28 910 Esc/t

Rhône Poulenc produce soluție de sare utilizată la fabricarea sodei calcinate.

În Olanda, singurul producător de sodă calcinată este Akzo Salt and Basic Chemicals International BV care are în funcțiune o instalație la Delfzijl, cu o capacitate nominală de 400 000 t/an, dar care produce în prezent ~ 370 000 t/an. Nivelele actuale ale prețurilor în Europa de vest au crescut la mijlocul anului 1989 și actualele prețuri de listă ale sodei calcinate de la fabricile din Europa de vest sînt redate în tabelul 1.

În Europa de vest, dependența producției de sodă calcinată de industria sticlei a crescut la circa 70% din producție, cea mai mare creștere înregistrîndu-se la sticla plană (de geamuri). În ceea ce privește containerele din sticlă, în anul 1988, producția acestora, în țările Pieței comune, a totalizat 13,394 mil. t, cu 6% mai mult față de 1987 și cu 10% mai mult față de 1980. Gradul de utilizare în industria de containere din sticlă a fost de 92%, iar vînzările totale ale CEE au crescut cu 67% în 1987. Alte forme de ambalaje, ca de exemplu de materiale plastice, metal, carton, concurează puternic piețele de sticlă. Totuși, actuala conjunctură ecologică pune în dezavantaj ambalajele din materiale plastice care ridică probleme de poluare.

O altă piață stabilă a sodei calcinate în Europa de vest este cea a detergenților. Se estimează că cererea de clor va fi restrînsă, în această industrie, datorită unei serii de reglementări privind protecția mediului înconjurător. Aceasta va limita producția de sodă caustică. Totodată, prețul sodei caustice în comparație cu cel al sodei calcinate este mai mare.

O utilizare mai nouă a sodei calcinate este pentru combaterea ploii acide. În unele regiuni, ploaia acidă constituie o problemă serioasă, afectînd atît împăduririle cît și viața plantelor și a animalelor din apele de suprafață. În mod obișnuit, suprafețele lacurilor sînt tratate prin diferite procedee pe bază de lapte de var, care trebuie adesea reaplicate după circa un an. O idee mai nouă constă în tratarea sedimentelor de pe fundul lacurilor, cu sodă calcinată, care apoi acționează ca schimbător de ioni de sodiu. Se creează un depozit de ioni de sodiu, care au un efect de neutralizare a acidului și revenirea vieții în apă. Experiențele, cu bune rezultate, au fost făcute în Suedia în lacul Lilla Goltsjon în mai și iunie 1989.

Europa de est. În perioada 1983—1988, producția de sodă calcinată a fost constantă în aceste țări și a crescut în 1989. Uniunea Sovietică, Polonia, R. D. Germană și România au capacitatea totală de producție de 11 mil. t, o proporție apreciabilă din capacitatea mondială. În prezent, producția acestora este de 9 mil. t, iar consumul, de 8 mil. t. Întrucît consumul intern a scăzut, au devenit disponibile cantități mai mari de sodă calcinată, pentru export.

Se prevede ca producția și exportul să fie menținut la nivele înalte. Bulgaria are o producție de 1 mil. t/an, din care ~ 70%, respectiv 0,7 mil. t, se exportă anual. U.R.S.S. are o producție de ~ 5 mil. t care este în prezent mai mică decît cererea internă, astfel încît este un importator net de sodă calcinată. În 1988, producția, în această țară, a fost de 5,3 mil. t, mai mare decît în 1987. Va intra în funcțiune o capacitate suplimentară la complexul Kimprom în Crimea, deși se întîrzie din cauza lipsei de echipament. Producția României a fost de aproximativ 800 000 t/an, iar în prezent s-a anunțat că este de aproape 1 mil. t/an, exporturile fiind de circa 50% din producție.

Între 1983 și 1988, producția Poloniei a fost de 900—920 000 t/an, provenind din trei instalații, iar exporturile, atît de sodă ușoară cît și grea, au fost de ~ 40% din producție. Producția R.D.G. a fost estimată la 0,9—1 mil. t/an, din care se exportă 30%.

Un element nou în noile condiții socio-politice l-a constituit anunțul companiei Solvay care a declarat că dacă fabrica de sodă de la Bernburg din R.D.G. redevine proprietatea sa, atunci aceasta va furniza investițiile necesare.

Asia. Producția de sodă calcinată din China a crescut mult în ultimii cinci ani, de la un nivel de 2,003 mil. t în 1985, la 2,334 mil. t în 1987 și pînă la 2,5 mil. t în prezent. În 1990, vor mai intra în funcțiune noi capacități. Totuși, producția nu face față cererii, existînd un mare dezechilibru între cerere și ofertă. În 1987, China a importat 870 000 t, față de 1,27 mil. t în 1986, întrucît a crescut producția internă. La mijlocul deceniului '90 se prevede ca producția să poată satisface cererea totală internă.

În afară de cinci mari instalații în fucțiune în 1989 au intrat în funcțiune noi capacități: Lianyungang Soda, Jiangsu (600 000 t/an), Weifang Soda, Shandong (600 000 t/an) și Tangshan Soda, Hubei (600 000 t/an). Investiția totală este estimată la 91,8 mil. £. Se apreciază că pînă la sfîrșitul anului 1990, aceste trei instalații să lucreze la capacitate completă.

Din 1987, s-au investit 20 mil. £ în complexele chimice Tianjin, Qindao și Honghe pentru extinderea capacităților. Se cunoaște că Tianjin are în prezent o capacitate de ordinul a 600 000 t. Qindao și-a crescut capacitatea de la 300 000 t/an în 1987 la nivelul actual de 400 000 t/an iar la Honghe s-a dublat capacitatea, de la 155 000 t/an în 1987, la 300 000 t/an în 1990.

S-au cheltuit circa 11,5 mil. £ pentru construirea a șapte instalații integrate de sodă calcinată, mici sau mijlocii: fabrica de îngrășăminte chimice Kunshan din provincia Jiangsu; instalația de amoniac Jiangxi; fabrica de îngrășăminte cu azot Xindu în provincia Sichan; fabrica de îngrășăminte cu azot Xian, provincia Shaanxi; instalația de sodă calcinată Shijiazhuang, provincia Hebei și fabrica de îngrășăminte chimice Jiaxing în provincia Zhejiang.

În 1987 au intrat în funcțiune nouă instalații de sodă calcinată mici și mijlocii, asigurînd o capacitate suplimentară de 280 000 t.

În 1987, instalațiile mici au contribuit cu aproximativ 400—500 000 t la producția totală a Chinei de 2,334 mil. t.

Majoritatea producției de sodă se obține prin sinteză. Totuși, în trecut au existat probleme privind criza de sare și creșteri ale prețului sării, o materie primă importantă, care au diminuat productivitatea instalației.

Extracția sodei grele din sesquicarbonatul de sodiu natural a fost dezvoltată și testată cu succes de Institutul de cercetări pentru industria chimică Yikezhao League în Regiunea Autonomă Mongolia Interioară. În prezent funcționează o unitate de producție cu o capacitate de 10 000 t/an.

India. Cel mai mare producător de sodă din India este Tata Chemicals, prin instalația sa de prelucrare de 500 000 t/an de la Mithapur, Gujarat, care furnizează aproape jumătate din producția Indiei. Compania produce patru calități de sodă calcinată toate cu un conținut minim de 98,5% Na_2CO_3, prin procedeul Solvay. Principalele piețe ale firmei Tata Chemicals le constituie sticla (25%), săpunurile și detergenții (35%) și silicații (15 %).

Majoritatea celorlalți producători sînt tot din statul Gujarat. Gujarat Industrial Investment Corp. a pus în funcțiune o instalație Solvay de 200 000 t/an în 1986, amplasată la Saurashtra. Un alt producător este Dhrangadhra Chemical Works Ltd. care are o instalație de 60 000 t/an sodă sintetică în Dhrangadhra și exploatează o mină de sare din apropiere, de la Kuda. Extinderea industriei indiene de sodă calcinată a continuat cu terminarea instalației de 396 000 t/an

sodă sintetică a firmei Gujarat Heavy Industries. Pornirea instalației înseamnă că India devine un exportator net de sodă calcinată ceea ce constituie o mare schimbare față de anii trecuți.

Statele unite. În prezent, producția de sodă calcinată se prezintă foarte bine, cum s-a mai înregistrat doar în 1977 și această tendință pare să se continue pentru cel puțin doi, trei ani. Cererea internă este fermă și piețele de export sînt deosebit de puternice. Capacitatea de producție va crește datorită construirii unei noi instalații și a redeschiderii unor instalații, care vor funcționa la aproape întreaga capacitate. Pentru 1991—1992 se prevede o cantitate disponibilă de peste 400.000t dacă va fi justificată de cererea de pe piață. Este însă greu să se estimeze rata de creștere a cererii la începutul deceniului '90 din cauza multitudinii de factori implicați. În același timp, piața de export este considerată, de mulți producători, ca principalul stimulent al creșterii în special în Orientul Îndepărtat și în regiunea Pacificului și, mai ales în China, deși în această țară sînt planificate instalații mari.

Capacitatea de producție actuală în S.U.A. este de 9,6 mil.t. întreaga cantitate provenind din zăcăminte. În 1987, producătorii au lucrat cu 84% din capacitate, iar în 1988 ,cu 91%. La începutul anului 1989, producția a fost afectată de vremea deosebit de rece, dar și în aceste condiții capacitatea de producție a fost de 8,866 mil. t deci un grad de utilizare de 93%. Pînă în anii '60, producția de sodă calcinată a fost aproape în întregime obținută pe cale sintetică, provenind din instalațiile Solvay, din nord-estul S.U.A.

În prezent, salinele din California și zăcămintele de sodă naturală din Wyoming asigură necesarul țării. Ultima instalație care producea sodă sintetică, aparținînd firmei Allied Corp., a fost închisă. Deși era bine amplasată pentru piețele nord-estice, costurile mari de fabricație în comparație cu costurile prelucrării sodei calcinate naturale provocau pierderi financiare companiei. În ultimii trei ani de funcționare, pînă la scoaterea din funcțiune, în 1986, firma Allied a raportat pierderi de 55 mil. $. Circa 90% din producția Statelor Unite provine din bazinul Green River, Wyoming care se întinde pe o rază de 150 mile. Acumulările de sodă naturală din zonă sînt unice și reprezintă o anomalie geochimică, majoritatea straturilor de sodă aflîndu-se deasupra unui strat de șisturi bituminoase. De asemenea, se obține sodă din lacul Searles în apropiere de Los Angeles. Firma Mc Gee Chemical Corp. extrage ~1,6 mil. t/an chimicale din acest lac, în care se includ 1,18 mil. t sodă calcinată.

FMC Corp. a fost prima firmă care a exploatat zăcămintele de carbonat de sodiu, construind în 1948 o mică instalație la Green River. În 1981, compania avea o producție de 2,58 mil. t/an. De asemenea, FMC a aplicat cu succes, în premieră, tehnici de minerit cu soluție și în octombrie 1985 a început producția în cantități industriale. Prin extragerea în soluție a sodei naturale se obțin ~270 000 t/an, înlocuind 10—15% din producția companiei prin extragerea uscată a minereului. Zăcămîntul de sodă care este extrasă cu soluție se află la 2 000 picioare sub suprafață, într-un filon gros de 30 picioare și este considerat prea adînc pentru a fi extras prin metode convenționale. De asemenea, compania a dezvoltat procedeul cu sescvicarbonat și monohidrat pentru producerea sodei calcinate rafinate. Firma General Chemical exploatează a doua instalație ca mărime, în zona Green River, cu o capacitate de 2,0 mil. t/an, firma prevăzînd o creștere a capacității la 2,18 mil. t/an. Firma Stauffer Chemical exploatează un zăcămînt și o instalație de 1,77 mil. t/an la Big Island. Procedeul include măcinarea și calcinarea minereului pentru a înlătura apa și dioxidul de carbon. Apoi este dizolvat și filtrat pentru a elimina mineralele insolubile. Soluția obținută este concentrată în evaporatoare unde soda este cristalizată într-o formă controlată de cristale. apoi filtrată și uscată la un produs final de puritate 99,8%, Firma Tg Soda Ash. Inc., filială a companiei Texasgulf Chemicals Co., și-a început activitatea în 1976, odată cu punerea în funcțiune a instalației sale de la Granger, Green River, cu o capacitate de 1 mil. t/an, iar în perioada recentă, de cerere mare de sodă, a produs 1,09 mil. t/an și intenționează să producă 1,18 mil. t/an în următorii 2—4 ani. Pentru aceasta vor fi recirculate lichidele reziduale care conțin sodă calcinată și care în prezent sînt deversate în bazinele de evaporare. Acest material va merge direct la etapa de cristalizare, economisindu-se energia necesară pentru calcinare. Se vor obține, astfel, 82 t/an în plus. Reducerea volumului de ape reziduale va prelungi durata de utilizare a bazinelor de evaporare. O firmă relativ nouă în industria de sodă calcinată, Tenneco Minerals Co., și-a început producția în 1982 la instalația sa din Green River. În prezent, are o capacitate de 1,04 mil. t/an sodă calcinată rafinată. În cursul anului 1990, aceasta va crește la 1,13 mil. t/an.

Firma Kerr Mc Gee Chemical Corp. a început să extragă soda calcinată din lacul Searls la fabrica Trona, încă din 1916, unde se produce, în prezent, în primul rînd carbonat de potasiu, borax și acid boric. În anul 1978, compania a pus în funcțiune o fabrică de 1,18 mil. t/an sodă calcinată la Argus. Un sistem de conducte asigură instalației 4 000 mil. galoane/an de saramură. Soda calcinată este extrasă prin adăugare de dioxid de carbon la saramură, care formează cristale de bicarbonat de sodiu. Acestea sînt apoi uscate pentru a rezulta soda calcinată, care este filtrată și ambalată. Saramura epuizată și apa tehnologică sînt apoi returnate spre lac.

Firmele Vulcan Materials Co. și Cominco American Inc. cercetează în comun posibilitatea construirii unei instalații de sodă calcinată la lacul Owens, California. Studiul de fezabilitate va fi efectuat prin filiala lui Cominco Lake Minerals Corp. din Lone Pine, California. În prezent Cominco produce 36 300 t sodă brută la acest amplasament, care este vîndută producătorilor de sodă calcinată. Studiul actual constituie prima fază a unui plan în patru faze privind o instalație de 45 350 t/an, care ar urma să intre în funcțiune în cursul anului 1991. Se menționează că amplasarea la Owens Lake, metodele ieftine de extracție și transportul ușor vor face această sursă una din cele mai ieftine din America de Nord. Rezervele de la Owens Lake au fost estimate la 635 mil. t.

Piețele Statelor Unite trebuie considerate pe două secțiuni: internă și export. Piața internă deține 73% din total și este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

REPARTIȚIA PE DOMENII DE UTILIZARE A SODEI CALCINATE, MII T

Domeniul de utilizare	mii t	% din piața totală
Butelii de sticlă	2 128	32,8
Sticlă de geam	852	13,1
Sticlă fibroasă	247	3,8
Alte tipuri de sticlă	163	2,5
Total sticlă	3 390	52,2
Chimicale	1 445	22,3
Detergenți	717	11,0
Desulfurarea gazului de fum	200	3,1
Celuloză și hîrtie	111	1,7
Tratarea apei	110	1,7
Distribuitori	374	5,8
Alte utilizări finale	146	2,3
Total intern	6 493	100,0
Export	2 414	—
Total cerere	8 907	—

Aproximativ 52% din producția S.U.A. de sodă calcinată este utilizată la fabricarea sticlei, iar alte utilizări importante sînt: fabricarea chimicalelor, a detergenților, desulfurarea gazelor de fum, celuloză și hîrtie și tratarea apei.

Canada. General Chemical exploatează o instalație de 408 150 t/an la Amherstburg, Ontario, care utilizează procedeul Solvay. De la închiderea instalației firmei Allied de la Syracuse, compania a transportat produs de la instalația sa canadiană pentru a satisface piețele din nord-estul Statelor Unite.

Industrial Minerals, ian. 1990; p. 19. LP.

Situaţia actuală şi perspectivele industriei de polipropilenă pe plan mondial

După trei decenii de producţie industrială, polipropilena are în continuare un ritm de creştere al vînzărilor pe plan mondial, de ~ 10%/an, mult peste cel al economiei mondiale. Baza pentru succesul produsului este posibilitatea utilizării în multe domenii şi costurile de producţie cu o competitivitate înaltă. Ambii factori sînt completaţi de avansul tehnologic din ultimii ani.

Polipropilena se află pe multe pieţe, înlocuind produsul natural şi alţi polimeri sintetici inclusiv tehnopolimerii, putînd fi considerată un tehnopolimer. Cuprinde o largă gamă de produse, pornind de la produse simple (exemplu calitate rafie) pînă la o gamă de articole diferenţiată, dintre care, cele mai avansate pot fi produse numai de către un număr limitat de prelucrători. Tehnologiile pentru producerea polipropilenei s-au schimbat în totalitate în ultimii 15 ani. Dezvoltarea catalizatorilor, permanentă în această industrie, a constituit cheia simplificării procedeelor şi a intensificării sortimentelor. Odată cu utilizarea, începînd cu anul 1975, a catalizatorilor cu eficienţă şi stereospecificitate înalte, a fost posibilă eliminarea catalizatorilor scumpi şi introducerea treptei de recuperare a alcoolului. În prezent, 10 procedee avansate au atins diverse stadii de comercializare în Europa de vest, S.U.A. şi Japonia. Condiţiile de dezvoltare în perioada 1986—1988, alături de disponibilitatea acestor noi tehnologii, a condus la o explozie de propuneri de noi capacităţi. În perioada 1989—1992 se prevede o creştere a capacităţii pe plan mondial de 50%, ajungînd la 19 mil. t/an. Dacă toate proiectele se vor materializa, se va înregistra o supracapacitate esenţială pînă în 1995. Totuşi, în urma micşorării accentuate a profitabilităţii polipropilenei în 1989, producătorii au început să închidă capacităţile vechi şi să pună în funcţiune noi capacităţi şi, cînd este practic, mai degrabă cumpărarea instalaţiilor existente, decît construirea unor noi capacităţi. În tabelul 1 se prezintă perspectivele capacităţilor de producţie ale instalaţiilor de polipropilenă, pe plan mondial şi regiuni:

mil. t/an

Regiunea	dec. 1989	dec. 1992	Creştere, %
Europa de vest	3,9	5,5	40
America de Nord	4,2	5,4	30
Japonia	1,8	2,1	17
Alte ţări din Asia de sud-est Australia	1,9	3,4	80
Orientul Mijlociu/Africa	0,15	0,8	430
America centrală şi America de Sud	0,35	1,1	215
Europa de est	0,7	0,9	30

cn prezent, 50% din capacitatea de producţie pe plan mondial, Îare a ajuns la 13 mil. t/an se bazează pe cantităţile de produs de calitate superioară, fabricat pe baza tehnologiilor în fază gazoasă. Utilizarea acestui procedeu va creşte la peste 70% pînă la sfîrşitul anului 1992. Himont (Wilmington, DE) cu sistemul în fază gazoasă în strat fluidizat, un reactor cu buclă Spheripol, este proprietarul tehnologiei celei mai avansate. La sfîrşitul anului 1989, peste 2,5 mil. t/an din capacitatea mondială utiliza tehnologia Spheripol, din care 1,4 mil. t/an sînt proprietatea firmei Himont. În 1993 nivelul va creşte la 5 mil. t şi, respectiv, 2 mil. t/an dacă toate noile instalaţii planificate vor intra în funcţiune. Catalizatorul pe suport Himont dezvoltat în colaborare cu Mitsui Petrochemical este produs la instalaţia firmei Himont din Ferrara, Italia, şi sub licenţă, de Akzo (Arnhem, Olanda). Acest catalizator cu preţ mare este utilizat nu numai pentru aprovizionarea numeroaselor instalaţii pe plan mondial care utilizează procedeul Spheripol, ci şi în instalaţii ale firmelor Montefina în Belgia, Petrochemie Danubia în Austria, Repsol în Spania şi Aristech (Pittsburg) precum şi în alte procedee. Peste 600 000 t/an sînt produse pe plan mondial, utilizînd procedeul Hypol al firmei Mitsui. Catalizatorii pe suport ai firmei Mitsui, care diferă de cei ai firmei Himont, sînt produşi în Japonia şi, sub licenţă, de firma Akzo la Edison. Deşi capacitatea este considerabil mai mică decît a catalizatorului Himont, este totuşi suficientă pentru aprovizionarea instalaţiilor ce funcţionează pe baza procedeului Hypol şi altor producători, cei mai mulţi din Japonia. BASF şi Union Carbide sînt alţi posesori principali de licenţă pentru procedee moderne. Procedeul în fază gazoasă BASF este utilizat la scară industrială încă din 1977, cu doi ani înainte de oricare alt procedeu utilizat la scară industrială şi şase ani înainte de prima instalaţie la scară industrială care utiliza procedeul Spheripol. Cercetările şi experienţele producţiei au dus la încheierea unui contract tripartit (BASF, ICI şi Quantum Chemical), semnat în septembrie 1987 şi aprobat de Comunitatea Europeană în mai 1989. În prezent, aproximativ 925 000 t/an sînt produse pe plan mondial pe baza acestei tehnologii şi pînă în 1993 capacitatea va creşte la peste 2 mil. t/an.

Union Carbide / Shell Union utilizează procedeul în strat fluidizat Union Carbide. Prima instalaţie industrială, la Seadrift, Tx, a intrat în funcţiune în 1985. În prezent există o capacitate de 430 000 t/an care utilizează acest procedeu de fabricare a polipropilenei calitate standard. Pînă în 1993, aceasta se prevede să crească la 2 mil. t/an. Catalizatorii SHELL sînt produşi în S.U.A. şi Europa şi, în curînd, în Brazilia. Independent, firma Shell a dezvoltat reactorul de amestecare propriu utilizînd catalizatori pe suport SHELL. Acest procedeu este utilizat în instalaţiile de la Pernis, Olanda şi la Geelong, Australia. Alţi producători de polipropilenă care folosesc tehnologii avansate includ: Amoco / Chisso, Sumitomo, Solvay şi Mitsubishi Kasei, toate cu experienţă înaltă în tipul Solvay de catalizatori fără suport. Amoco a anunţat recent că va prelua licenţă de la Himont şi Mitsui de catalizatori pe suport. Amoco/Chisso şi Sumitomo folosesc procedeul în fază gazoasă. Amoco a dezvoltat un reactor orizontal care a fost folosit la scară industrială în 1979. Chiso produce de mult timp polipropilenă şi a dezvoltat tehnologii pentru copolimer rezistent la şoc; are o instalaţie de 30 000 t/an în Japonia, din 1987. Amoco a anunţat recent propunerea de construire a unei instalaţii în S.U.A. cu o capacitate de 150 000 t/an, care va intra în funcţiune în 1992. Pe de altă parte, firma Chisso va dezvolta polipropilena cu cristalinitate înaltă, acoperind homopolimeri şi copolimeri rezistenţi la şoc deoarece au un punct de topire înalt şi un coeficient de rigiditate mai mare decît polipropilena convenţională, datorită prezenţei a două stereo-iregularităţi. Aplicaţiile speciale reclamă îmbunătăţirea productivităţii la polipropilena calitate pentru film, rezistentă la şoc în fabricarea fibrelor, inflexibilitate la calitatea pentru folii şi rezistenţă înaltă la uzură prin frecare la alunecare. Vînzările, în prezent sînt relativ modeste, iar costul producţiei este relativ înalt pentru aceste calităţi.

La sfîrşitul anilor '80, industria de prelucrare a polipropilenie a fost concentrată 30% în Europa de vest, 30% în Statele Unite şi 14% în Japonia, în timp ce restul ţărilor, pe plan mondial au contribuit cu restul de 26%. Principalele schimbări care au avut loc sînt: creşterea capacităţii în sud-estul Asiei, America Latină şi Orientul Mijlociu. Ultimele două regiuni pot deveni exportatori, mai degrabă decît importatori majori, în următorii 3—4 ani.

Firma Himont producător dominant de polipropilenă are o mare influenţă asupra tuturor pieţelor majore, cu excepţia Japoniei şi Australiei.

În timp ce costurile cercetării sînt acoperite din veniturile din licenţe, cheltuielile în construcţia noilor capacităţi întîmpină o serie de greutăţi. În plus, perspectivele calităţilor cu o poziţie superioară a profiturilor, a catalizatorilor pe suport încep să fie mai puţin optimiste odată cu exploatarea catalizatorilor tip Solvay. Aceşti catalizatori noi pot influenţa realizarea unor proprietăţi interesante. Multe vor depinde de succesul continuu al firmei Himont în domeniul cercetărilor asupra catalizatorilor şi produselor, îndeosebi cu referire la tehnologia mult lăudată Catalloy. Sînt prevăzute însă, în general, multe schimbări în tehnologiile polipropilenei, în următorii cîţiva ani.

Materie Plastiche ed. Elastomeri, nr. 7—8, 1990, p. 335; Chemical Week 4 apr. 1990, p. 20. L.P.

Aspecte conjuncturale actuale ale industriei sulfului pe plan mondial

Criza din Orientul Mijlociu, care în prezent nu arată nici un semn de atenuare, continuă să fie factorul dominant pe piaţa sulfului. Prin sancţiunile impuse ferm de Statele Unite, exporturile mondiale au scăzut cu 2 mil. t. În 1989 Irakul a exportat 1,39 mil. t sulf şi Kuwait, 546 000 t.

În acest stadiu, totuşi, preţurile de contract nu au fost afectate semnificativ, deşi este evident că a început să apară o diferenţă mare între preţurile de contract şi preţurile spot. Dacă nu se va rezolva criza din Golf, pînă la sfîrşitul anului 1990 se pare că preţurile de contract vor creşte sau chiar vor depăşi nivelul preţurilor spot în prima jumătate a anului 1991. În prezent (sep./oct.) vînzările spot ex-Vancouver au început să se încheie la preţul de 95 $/t f.o.b. şi se apreciază să crească la 100 $/t. În 1989 Arabia Saudită a exportat aproximativ 942 000 t sulf. Această ţară expediază majoritatea cantităţii de sulf din Jubail, (care a fost deja afectat de stabilirea forţelor militare, portul comercial fiind preluat de militari), deoarece portul industrial pentru produse petrochimice, fiind inclus şi sulful, rămîne deschis. Sugestiile, că Arabia Saudită poate expedia sulf prin portul de la Marea Roşie, de la Yanbu, nu vor ajuta prea mult, datorită cantităţilor mici de sulf recuperat de la rafinăria de ţiţei Petromin Rabigh şi de la rafinăria Mobil Yanbu al Bahr care sînt localizate pe coasta de vest a ţării. Condiţiile şi costurile pentru transportul sulfului de la Jubail la Yanbu, aflate la aproximativ 1 600 km peste deşert, în timpul unui posibil război, ar fi deosebit de dificil.

Dintre marii producători de sulf pe plan mondial, Canada, Franţa şi Arabia Saudită au stocurile cele mai mari, care pot fi puse pe piaţa internaţională pentru a compensa pierderile produsului din Iraq şi Kuwait. Totuşi, SNEA din Franţa, care în prezent are 1,7 mil. t, are greutăţi în punerea unui volum mare de sulf pe piaţă din cauza micşorării numărului de autocare pentru a transporta sulful de la Lacq la portul Bayonne. Arabia Saudită, care are un stoc de 2 mil. t sulf, nu are capacităţi de retopire şi peletizare, în special în timpul verii. Canada, cu 3,8 mil. t (mai puţin de 1 mil. t sînt contaminate), de asemenea are restricţii în ceea ce priveşte retopirea. Se apreciază că această ţară poate exporta numai 100 000 t/lună sulf retopit. Polonia are stoc foarte mic, iar producţia Mexicului se îndreaptă, aproape în totalitate, în Statele Unite. Producţia sulfului poate fi, de asemenea, afectată de preţul ţiţeiului. Dacă acesta este menţinut la nivelul înalt actual, recuperarea sulfului din rafinăriile de ţiţei va fi influenţată. Preţul mare al combustibilului poate duce la reducerea cererii, deci o micşorare a activităţii rafinăriilor şi a recuperării sulfului. Preţurile mari pot, duce de asemenea, la ocsturi înalte pentru activitatea de explorare şi producţie (ca de exemplu în Marea Nordului care produce ţiţei dezodorizat), iar S.U.A. pot mări producţia internă de ţiţei dezodorizat, fracţii uşoare, în schimb va continua dependenţa de import de ţiţei brut.

Iraq are în plan aprovizionarea cu sulf a instalaţiei de îngrăşăminte cu fosfor JPMC de la Aqaba, Iordania, totuşi această situaţie este precară şi ca rezultat, Iordania, va veni pe piaţă pentru achiziţionarea a peste 300 000 t/an sulf pentru a compensa cantitatea ce ar fi primit-o din Iraq şi Kuwait. Pe termen lung, dacă situaţia din Golf continuă pentru o perioadă mai lungă de timp şi Uniunea Sovietică rămîne un importator mai degrabă decît un exportator de sulf, stocurile producătorilor din ţările capitaliste pot fi epuizate. Cu 10 ani în urmă, Canada avea stocuri enorme de sulf, de aproximativ 20 mil. t. Deoarece aceste stocuri au fost reduse semnificativ şi Petromin şi-a schimbat politica pieţei, Canada a fost forţată să concureze cu produsul sosit din Orientul Mijlociu. Furnizorii din Canada justifică în prezent diferenţa de preţ faţă de alţi producători pe baza siguranţei livrării şi a stabilităţii pe care o asigură ei în contra argument cu stocurile tampon. Evenimentele neaşteptate din Orientul Mijlociu au făcut ca producătorii canadieni să reuşească să obţină preţuri de 90–95 /$t f.o.b. un preţ pe care nu se aşteptau să îl obţină înainte de $/t criza din Golf.

Sulphur, nr. 210, sep.–oct., 1990, p. 4. L.P.

Dezvoltarea pieţei de polimer superabsorbant pe bază de acid acrilic

Polimerul superabsorbant (PSA) pe bază de acid acrilic a constituit preocuparea multor specialişti în ultimii patru ani, produsul devenind standard în sortimente din ce în ce mai multe de scutece pentru copii. Datorită acestor dezvoltări, mulţi producători prevăd extinderea acestei industrii.

Producţia de PSA pe bază de acid acrilic a crescut în Statele Unite la 100 000 t în 1989 de la 1 000 t în 1985. Producţia mondială a fost în 1989 de 210 000–220 000 t. Fiind constituit din 80% acid acrilic, produsul final PSA însumează mai mult de 10% din producţia mondială de acid acrilic, pe care SRI International (Menlo Park, CA) o estimează la 1,4 mil. t în 1989. Cererea puternică de PSA a dus la extinderea capacităţilor pe plan mondial. Pe ţări situaţia este diferită. Începînd cu Japonia care are în prezent o piaţă matură, S.U.A. are o creştere uşoară în timp ce în ţările din Europa de vest şi Asia se înregistrează o cerere puternică. Producţia de PSA a început în Japonia înainte de 1985, iar în 1985 aceasta a fost de 10 000 t. Îmbunătăţirea performanţei scutecelor, realizată prin încorporarea PSA, a contribuit la capturarea majorităţii participării pe piaţă, a firmei Kao (Tokyo) de la firma Procter & Gamble (P&G; Cincinatti), filială japoneză. P&G s-a grăbit să aplice experienţa sa din Japonia pe piaţa din S.U.A. Produsele cu denumirile comerciale Luvs şi Pampers ale firmei P&G a revendicat o participare pe piaţa S.U.A. de 60%, creînd un surplus pe piaţă de 50 000 t/an pentru PSA. Alţi furnizori sînt: Greensboro, NC, filială SUA a firmei particulare Stockhausen (Krefeld) din Germania, producătoare de chimicale speciale; Nalco Chemical (Naperville, IL) şi Hoechst Celanese (Somerville, NJ), toate utilizînd tehnologia Sanyo (Tokio). Ultimul sosit în S.U.A. este Nippon Shokubai (Tokyo), care a pus în funcţiune o instalaţie în martie 1990 la Cattanooga, TN.

Iniţial s-a remarcat o explozie a cererii de PSA pe piaţa S.U.A. şi datorită faptului că în ultimii trei ani cererea de acid acrilic a scăzut. În prezent, situaţia s-a schimbat, Europa de vest şi-a dezvoltat puternic piaţa deşi preţul acidului acrilic este mai mare decît cel din S.U.A.

Colloid, filiala firmei Chemdal Ltd din Marea Britanie împreună cu producătorii convenţionali din Europa: Stockhausen, Allied Colloids, Dow Chemical Europe şi Norsolar, sînt principalii producători. Firma Norsolor ocupă locul doi în Europa în ceea ce priveşte producţia de acid acrilic utilizînd tehnologia pentru PSA pe bază de licenţă de la Sumitomo Seika (Tokyo).

Hoechst va începe producţia în noua instalaţie, utilizînd procedeul Sanyo pe lîngă instalaţia existentă pe baza procedeului propriu. BASF, principalul producător de acid acrilic din Europa a construit o instalaţie în colaborare cu Nippon Shokubai pe baza tehnologiei Nippon. Hüls, care va pune în funcţiune o instalaţie de acid acrilic la sfîrşitul anului 1990, în colaborare, în proporţie 50/50, cu Cerestar Deutschland, intenţionează să producă PSA. În Japonia, piaţa este, în prezent, în supracapacitate. Preţurile PSA au scăzut de la un maximum de 1 200 Y/kg la 400 Y/kg. Capacitatea totală este de aproximativ 75 000 t/an, din care numai aproximativ 1/3 se consumă în ţară, restul se exportă în S.U.A. şi Europa. Industria prelucrătoare din Japonia este concentrată în prezent în dezvoltarea altor utilizări ale PSA decît scutece pentru copii, care însumează – 90% din producţie. Utilizarea PSA pentru tampoane sînt folosite de adulţii bolnavi de incontinenţă. Un astfel de tampon necesită o cantitate dublă faţă de scutecul pentru copii. Alt segment cercetat care ar putea să absoarbă de 100 de ori mai mult PSA este agricultura, în care PSA este utilizat ca strat de reţinere a apei, în care planta poate creşte.

S.U.A. prevede să-şi dezvolte în principal segmentul de scutece pentru copii, a căror cerere se prevede să crească cu 10% pe an în anii 1994–1995. Preţurile stabile în ultimii ani pentru PSA, de aproximativ 1,30–1,35 $/lb, ilustrează o piaţă stabilă.

Chemical Week, 16 mai 1990, p. 39. L.P.

Informaţii tehnico—ştiinţifice

Biomasa ca sursă de energie

Criza petrolieră şi creşterea bruscă a preţurilor la petrol şi produse petroliere, la mijlocul anilor '70, în lumea capitalistă, resursele limitate de combustibil extras, au intensificat căutările de surse alternative de energie. În toate ţările, în toţi aceşti ani, s-au desfăşurat numeroase cercetări ale unor posibile noi surse de energie şi, îndeosebi, proiecte de asimilare a surselor regenerabile de energie: biomasă, energie solară şi biotermală, energie eoliană şi hidroenergie. În anii '80, deşi situaţia s-a schimbat pe piaţa mondială a petrolului (scăderea preţurilor la petrol), a continuat să se realizeze proiecte pe termen lung de asimilare a energo-purtătorilor alternativi ai petrolului. Totuşi, asimilarea industrială a noilor energo-resurse necesită mari cheltuieli materiale, coordonarea lucrărilor tehnico-ştiinţifice şi colaborare internaţională.

În prezent, necesarul energetic mondial este satisfăcut ~90% din tipurile de combustibil de extracţie (petrol, gaze naturale şi cărbune), restul — hidroenergie, energie nucleară şi alte tipuri de energie. Potrivit prognozei, ponderea petrolului în consumul general de energie al ţărilor capitaliste dezvoltate va scădea în anul 2035 de două ori în comparaţie cu anul 1985, în timp ce ponderea surselor regenerabile va creşte în această perioadă de la 7,4% pînă la 11%. În tabelul 1 se prezintă perspectivele structurii consumului de energie al ţărilor dezvoltate industriale, %:

Tabelul 1

Surse de energie	1985	2035 (prognoză
Petrol	42,8	24
Cărbune	22,5	24
Gaze naturale	19,9	20
Energie nucleară	7,4	21
Surse regenerabile de energie	7,4	11

Potrivit prognozei oficiale, ponderea surselor regenerabile de energie, de exemplu, în ţările Europei de est va creşte în anul 2000 de trei ori în comparaţie cu nivelul actual şi va reprezenta ~5%. Într-o perspectivă mai îndepărtată, acest indicator va creşte în ritmuri şi mai înalte.

Industria chimică este o ramură consumatoare de energie, consumă cantităţi considerabile de energo-purtători primari nu numai drept combustibil pentru fabricarea aburului şi energiei electrice, ci şi ca materie primă pentru întreprinderile chimice.

De aceea, asigurarea industriei chimice cu materie primă şi energie este strîns legată de toate schimbările pe piaţa energetică.

Una din sursele regenerabile de energie cu perspectivele cele mai bune este biomasa. Procesul utilizării biomasei include cultivarea sau colectarea substanţelor biologice de origine continentală sau maritimă, vegetală sau animală, precum şi prelucrarea lor în produse lichide, gazoase şi solide, utilizate: drept carburanţi pentru motoare, în producerea energiei şi ca substituenţi ai produselor petrochimice. Pentru obţinerea energiei se pot folosi diferite tipuri de biomasă: plante cultivate speciale pentru acest scop, precum şi ierburi, material lemnos, culturi agricole şi deşeuri de la prelucrarea lor, deşeuri urbane solide şi lichide, plante acvatice, deşeuri biologice animaliere.

Anual, cantitatea de biomasă vegetală cultivată pe plan mondial este de ~200 mrd. t cu un potenţial energetic general de 3.10^{21}J, ceea ce depăşeşte de ~10 ori volumul mondial al combustibilului de extracţie. Totuşi colectarea biomasei este dificilă datorită dispersării resurselor ei la scară mondială, accesului anevoios la sursele marine, necesităţii menţinerii echilibrului ecologic etc. Pe lîngă aceasta, alternativa utilizării produselor agricole în scopuri energetice este consumul lor ca produse alimentare, materie primă pentru ramura textilă şi alte ramuri, iar a biomasei lemnoase, ca materiale de construcţie, materie primă pentru industria de celuloză şi hîrtie etc. În prezent, ponderea energiei din biomasă în asigurarea nevoilor energetice ale unor ţări se situează în limitele de 1—4%.

O importanţă deosebită o are faptul că biomasa, spre deosebire de sursele de energie de extracţie — petrol, gaze naturale şi cărbune —, este o sursă regenerabilă de energie, iar prin organizarea raţională a cultivării şi colectării ei, procentul de energie şi combustibil din biomasă poate să crească substanţial. Pe măsura creşterii necesarului de energie, pe de o parte, şi a epuizării resurselor de combustibil mineral, pe de altă parte, biomasa poate deveni una din principalele surse de materie primă pentru industria chimică şi energetică. Organizarea gospodăriilor forestiere şi a gospodăriilor energetice acvatice, utilizarea materialului lemnos, a culturilor agricole şi a deşeurilor de prelucrare a lor, a ierburilor şi a deşeurilor biologice ale animalelor, reprezintă căi de creare a resurselor de biomasă, capabile să constituie surse de energie.

În funcţie de umiditate şi de gradul de biodegradare, biomasa se prelucrează prin metode termochimice (ardere directă, gazeificare, piroliză, lichefiere) sau biologice (prelucrare anaerobă, fermentaţie etanolică). Cu ajutorul lor, din biomasă se pot obţine diferite produse energetice finale, incluzînd căldură, abur, gaze cu putere calorică mare şi foarte mare, şi diferiţi combustibili lichizi.

Unul din procedeele cele mai importante de prelucrare a biomasei rămîne arderea directă, în scopul obţinerii căldurii sau a energiei electrice. Procedeele de prelucrare a biomasei cu bune perspective sînt gazeificarea termochimică, fermentaţia şi prelucrarea anaerobă, iar drept rezultat se obţine gaz de sinteză, etanol şi, respectiv, biogaz (metan).

Utilizarea biomasei ca sursă de energie se extinde tot mai mult, atît în ţările dezvoltate industrial, cît şi în cele în curs de dezvoltare. În ansamblu, ponderea biomasei în resursele energetice totale ale lumii capitaliste, la mijlocul anilor '80, reprezenta 9,4%, iar la sfîrşitul secolului, aşa cum se preconizează, ea va creşte pînă la 11,5%.

Dintre diferitele tipuri de biomasă, cea mai mare utilizare ca sursă de energie o au materialul lemnos şi deşeurile de prelucrare ale lui, deşeurile agricole şi deşeurile biologice ale animalelor.

O largă răspîndire, îndeosebi în ţările dezvoltate industrial, o are fabricarea biogazului prin prelucrarea anaerobă a deşeurilor urbane solide şi a deşeurilor biologice ale animalelor.

Astfel, în S.U.A., în anul 1985 funcţionau 37 instalaţii de extracţie a biogazului din deşeuri îngropate.

O mare importanţă începe să dobîndească etanolul obţinut din materie primă agricolă şi din diferite tipuri de deşeuri pentru utilizare ca adaos la benzină (10—22%). Pentru aceste scopuri, în anul 1983 s-au fabricat, în S.U.A., 1,3 milioane m^3 etanol (aprecierea pentru anul 1990 ~6 milioane m^3). În Brazilia, unde se realizează programul de dezvoltare a producţiei de alcool etilic din trestie de zahăr, în anul 1985 s-au produs deja 11,5 milioane m^3 alcool, din care 76% s-au utilizat drept combustibil.

În multe ţări au fost adoptate, în ultimul timp, programe de lucrări de cercetare ştiinţifică privind producerea şi utilizarea biomasei în scopuri energetice. Cea mai mare atenţie este acordată elaborărilor unor procese eficiente de obţinere din biomasă a unor tipuri de combustibil lichid.

Himiceskaia promîşlennost za rubejom, nr. 10 (322), oct. 1989, p. 1.

L.P.

Obţinerea mono-, di- şi trimetilaminelor

Descrierea procedeului. Se produc mono-, di- şi trimetilamine utilizînd ca materii prime: amoniac anhidru şi metanol. Amoniacul, metanolul şi gazele recirculate, sînt alimentate continuu, într-un ritm controlat, printr-un vaporizator, un schimbător de căldură şi printr-un supraîncălzitor, într-un convertizor cu umplutură de catalizator de aminare.

Cea mai mare parte din căldura de reacţie exotermică este alimentată în sistemul de recuperare a căldurii. Produsul brut este alimentat la o serie de coloane de distilare.

Prima coloană separă excesul de amoniac şi o parte din azeotropul trimetilamino-amoniu, care este recirculat. Partea de fund merge la coloana de extracţie unde

Tabelul 1

	MMA	DMA	TMA
Metanol t/t	1,053	1,451	1,660
Amoniac t/t	0,559	0,385	0,294
Abur t/t	3,000		
Apă de răcire, m_0	150		
Energie electrică, kWh	150		

se adaugă pentru distilarea extractivă, şi trimetilamina pură (TMA) merge la partea superioară ca produs sau este recirculată. Produsele de fund sînt alimentate la coloana D/H unde di- şi mono-metilamina (DMA/MMA) merg la partea superioară la coloana de produs, produsele de fund din coloana D/H merg la coloana de recuperare. Sistemul de reacţie este în echilibru. Puritatea produselor este de 99,6%.

Date economice. Datele economice se referă la o instalaţie de 10 mil.lb/an construită în Orientul Mijlociu în 1988. Investiţiile au fost de 5 mil. $.

Materiile prime şi utilităţile per tona de produs sînt prezentate în tabelul. 1.

În 16 ţări diferite, 19 companii utilizează acest procedeu, avînd o capacitate totală de 220 000 t/an.

Proprietar de licenţă: Acid-Amine Technologies, Inc. Leonard Div.

Hydrocarbon Processing nr. 11 1989 p. 92.

L. P.

Controlul reziduurilor şi a apelor reziduale în industria chimică şi petrolieră

Produsele cele mai periculoase care trebuie să fie controlate în instalaţiile industriei chimice şi petrochimice sînt: produse organice solubile, ionii metalelor grele, grăsimi, uleiuri şi alte materiale plutitoare, substanţe nutritive, solide în suspensie şi produse coloidale, vopsele, materiale mirositoare, şi poluanţii prioritari.

Cercetările au arătat că cele mai multe probleme de poluare ale mediului înconjurător provin din instalaţiile vechi, de calitate inferioară. La acestea sînt frecvente scăpările de la valvele uzate, pierderile şi captarea improprie a materialelor. Atenţia va fi concentrată spre tehnologii care să reducă sursele de ape reziduale ca de exemplu: vase de spălare în aval, operaţii auxiliare, utilităţi de evacuare etc.

Reproiectarea proceselor este o cale principală în controlul fluxului de reziduuri. Înlocuirea materiilor prime şi reciclarea continuă, trebuie să fie cît mai frecvente.

Atenţia este concentrată asupra recuperării produselor secundare şi reducerea reziduurilor. O schimbare importantă în controlul apelor reziduale este trecerea, de la procedeele umede, la cele uscate, sau substituirea unor solvenţi, cu apă, într-o treaptă de reacţie sau purificare. Alte tehnologii includ substituirea pompelor mecanice cu ejectoare, cu pompe de vid pentru jetul de abur, recircularea apei din scruber şi regenerarea aburului de proces de la condensatul contaminat. Sistemele biologice de tratare sînt cele mai cunoscute tehnologii la ieşirea din conductă. Alte sisteme includ turnurile de stripare, utilizarea puţurilor de adîncime, tratarea fizică, cu carbon activat şi incinerarea. Fenolii sînt îndepărtaţi prin extracţie cu solvenţi, adsorbţia carbonului, precipitarea caustică sau striparea cu abur. Cianurile pot fi îndepărtate prin oxidare. Bioremedierile cu bacterie mutantă sau utilizarea ingineriei genetice, constituie o tendinţă apropiată. Înlocuirea sau perfecţionarea unor procese, devenind cele mai bune tehnologii posibile (BTP) includ: separarea fluxurilor de reziduuri, substituirea mediilor neapoase în care au loc reacţiile sau utilizarea produselor purificate, reciclarea apei de proces şi recuperarea produselor şi subproduselor din apele reziduale prin extracţie cu solvent, adsorbţie sau distilare.

Tratarea „la ieşirea din conductă" corespunzătoare BTP se bazează pe utilizarea sistemelor biologice. Tehnologii cu bună disponibilitate (TBD) includ adăugarea carbonului activ în sistemele biologice BPT pentru reducerea mai avansată a compuşilor organici dizolvaţi.

Tehnologiile „la ieşirea din conducte" cuprind tratarea biologică cu îndepărtarea solidelor în suspensie, via limpezire, sedimentare şi filtrare a nisipului sau medii-mixte. Metodele de tratare a reziduurilor, includ tratarea biologică, aerarea într-un singur stadiu sau în două stadii, adsorbţia, sisteme CAG (cărbune activat granular), separarea spumei chimice, incinerarea, extracţia cu lichid, schimbători de ioni, OR (osmoză inversă), evaporare, electroliză şi controalele „in-plant".

Tratamentul combinat cu utilizarea U_A (ultraviolete) şi microorganisme din sol, poate deveni o cale eficientă de a elimina toxicitatea înaltă şi persistenţa compuşilor organici cloruraţi.

Procedeul este mai puţin energo-intensiv decît incinerarea. De altfel, pretratarea cu raze ultraviolete nu va crea aceleaşi probleme în cîmp ca cele create de pretratarea chimică. Pentru astfel de procese a început să fie testată bacteria. Pentru companiile chimice, tratarea şi evacuarea, pe plan intern, este scopul major. Astfel, firma Du Pont tratează 99% din reziduurile sale. La Oregon, Texas, este în funcţiune un incinerator cu un cuptor rotativ cu o capacitate de 50 000 t/an. Un alt incinerator este planificat pentru Deepwater N.J. Firma Dow tratează peste 90% din reziduuri, de asemenea, pe terenurile proprii. Sînt planificate incineratoare în Michigan, California şi Louisiana. Firma Union Carbide îşi tratează reziduurile sale inflamabile. Are autorizaţie pentru trei noi incineratoare. Rohm & Haas are autorizaţie pentru un incinerator în Louisville, Ky.

Tabelul 1 prezintă perspectivele cheltuielilor de capital pentru tratarea reziduurilor lichide în industria chimică şi petrochimică din Statele Unite.

În tabelele 2 şi 3 se prezintă costurile tratării apei uzate precum şi segmentele de piaţă cu cheltuielile cele mai mari în industria chimică.

Ca şi industria chimică/petrochimică, industria de rafinare are foarte bune căi de a controla reziduurile lichide. Aproximativ cinci galoane de ape reziduale sînt produse per barilul de ţiţei. Ţiţeiul cu conţinut înalt de sulf măreşte cantitatea de reziduuri descărcate şi necesitatea unor tratări suplimentare. Hidrogenul se adaugă la componentele nedorite care trebuie îndepărtate. EPA a specificat solvenţii de extracţie pentru tratarea reziduurilor din rafinării. Tehnologia tratării apelor reziduale este împărţită în trei categorii: primară, secundară şi terţiară. Tehnologia primară cuprinde sedimentarea, separarea gravitaţională pentru uleiurile nedizolvate în apele reziduale şi striparea cu abur pentru îndepărtarea compuşilor rău mirositori. Tratarea secundară îndepărtează uleiurile nedizolvate sau materialul organic. O bună funcţionare a programului de control a apelor reziduale din rafinării

Tabelul 1

CHELTUIELI DE CAPITAL PENTRU TRATAREA APELOR REZIDUALE DIN INDUSTRIA CHIMICĂ, mil. $ 1987

Sectorul	1989	1991	1993	1995
Proiectare/inginerie	58	63	73	80
Echipamente	190	206	238	263
Instrumentaţie	40	44	51	56
Construcţie	465	503	544	611
Total cheltuieli	754	816	906	1010

Tabelul 2

COSTURILE TRATĂRII APELOR REZIDUALE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Funcţia	Apă uzată (1)	Costuri (2)	Total costuri
Răcirea generatorului	560	0,50	280
Alte răciri	2880	0,03	87
Prelucrare	400	0,30	120
Altele	160	0,03	5
Total	4000	—	492

(1) Apă evacuată — mrd. gal; (2) $/mii gal;

Tabelul 3

SEGMENTELE INDUSTRIEI CHIMICE DIN S.U.A. CU CELE MAI MARI CHELTUIELI DE CAPITAL PENTRU TRATAREA APELOR REZIDUALE

Sectorul	SIC	Cheltuieli, %
Produse industriale organice	2 869	30—40
Produse industriale anorganice	2 819	14—18
Materiale plastice şi răşini	2 821	8—12
Pesticide	2 879	5—10
Medicină şi botanică	2 833	4—6
Produse ciclice brute şi intermediari	2 865	4—6
Industria farmaceutică	2 834	4—6

poate reduce cantitatea la mai puţin de jumătate de tonă per tona de ţiţei prelucrat.

Tratarea terţiară adesea utilizează bazine de reţinere. De asemenea, este utilizată filtrarea.

La sistemele de reziduuri lichide activate şi de biofiltre sînt preferabile lagunele aerate şi canalele de oxidare. Potenţialul poluării apelor freatice constituie o problemă majoră în tehnologiile de control a poluării în rafinăriile de ţiţei.

Cheltuielile prevăzute în S.U.A. pentru tratarea apelor reziduale din rafinării sînt prezentate în tabelul 4.

În general, atît în industria chimică/petrochimică, cît şi în industria petrolului, tehnologiile principale pentru controlul reziduurilor şi al apelor reziduale, „in-plant" şi „la capătul conductei" includ;

— striparea apelor sulfuroase pentru a reduce concentraţia de sulf şi amoniac;
— eliminarea apei de condensare barometrice într-un singur ciclu (fără recirculare) prin utilizarea condensatoarelor de suprafaţă sau sistemelor de recirculare cu turnuri de răcire apă/ţiţei;
— eliminarea apei de răcire într-un singur ciclu prin controlarea şi repararea suprafeţei condensatoarelor sau prin utilizarea sistemelor cu ciclu umed şi uscat;
— separatoare masice ulei/apă-;
— oxidarea biologică;
— limpezire secundară;
filtrare prin mediu dublu;
— tratarea balastului de apă;

BAT pentru rafinării include cele prezentate mai sus şi în plus:

— turnul de răcire pentru a elimina apa de răcire într-un singur ciclu;
— tratarea şi recircularea purjării de la turnul de răcire;
— reutilizarea efluenţilor trataţi;
— adsorbţie cu cărbune;
— bazine de păstrare pentru apele uzate.

Schimbările proceselor, pentru reducerea necesarului de tratare a apelor reziduale includ: prelucrarea hidrogenului, controlul liniilor de prelevare a mostrelor de ţiţei şi perfecţionarea metodelor de depozitare cu controlarea lichidelor care se depozitează. Tehnologiile de incinerare în instalaţia propriu zisă şi de tratare alternativă au bune perspective. Aproximativ jumătate din incinerările din rafinării se prevede să se realizeze în instalaţiile auxiliare.

Tabelul 4

CHELTUIELILE DE CAPITAL PREVĂZUTE ÎN S.U.A. PENTRU TRATAREA APELOR REZIDUALE ÎN RAFINĂRIILE DE ŢIŢEI, mil. $ 1987

Sectorul	1989	1991	1993	1995
Proiectare/inginerie	14	18	19	20
Echipamente	44	78	83	88
Instrumentaţie	15	19	20	21
Construcţie	194	226	239	254
Total cheltuieli	266	340	361	383

Hydrocarbon Processing, 69, nr. 8, aug. 1990, p. 65
L. P.

Obţinerea alchilbenzenului liniar

Descrierea procedeului. Se produce alchilbenzen liniar (LAB) din parafine liniare $C_{10}—C_{14}$, prin alchilarea benzenului cu olefine, utilizînd procedeul de dehidrogenare Pacol şi procedeul de hidrogenare selectivă De Fine.

Reactorul Pacol este un reactor catalitic în strat fix care dehidrogenează parafinele liniare. Efluentul din reactor este separat în fază gazoasă şi lichidă într-un separator. Diolefinele din lichidul Pacol sînt transformate selectiv în mono-olefine în reactorul De Fine. Efluentul din reactorul De Fine este stripat în fracţii uşoare şi trimis la reactorul de alchilare, unde acest amestec de olefine/parafine este alchilat cu benzen. Produsul din reactor merge la secţia de fracţionare pentru separarea şi recircularea benzenului nereacţionat în reactor, în timp ce parafinele nereacţionate sînt separate şi recirculate la secţia Pacol.

O coloană finală separă produsul (LAB) din curentul de produse alchilate grele. În ceea ce priveşte randamentul, în acest procedeu, la 100 părţi în greutate LAB sînt necesare ~ 79 părţi parafine liniare şi 33 părţi benzen.

Date economice. Sînt estimate costurile construcţiei, la limita bateriei, pe baza unei instalaţii de LAB cu o capacitate de 50 000 t/an.

Investiţii, $/t/an	610
Utilităţi tipice, per t LAB	
Catalizator şi chimicale, $	13,3
Energie electrică, kWh	208
Abur, t	0,14
Apă de răcire, m³	40
Combustibil ars, mil. kcal	3,3

Sînt în funcţiune 19 complexe PAC-LAB.

Hydrocarbon Processing, nr. 11, nov. 1989, p. 91
L. P.

Obţinerea izobutilenei

Descrierea procedeului. La o presiune moderat înaltă, MTBE, de la secţia de sinteză MTBE, este amestecat cu un flux recirculat încălzit la 140—200°C şi descompus în izobutilenă şi metanol peste un strat fix de catalizator acid. Efluentul din reactor este separat în deizobutanizator, în amestecul azeotropic izobutilenă/metanol în zona superioară şi în MTBE/MeOH produs de fund. Azeotropul este tratat în secţia de recuperare a metanolului, constînd dintr-un turn de extracţie şi de distilare. Prin absorbţie pe sită moleculară se îndepărtează apa şi dimetileterul (provenit din descompunerea MTBE) din izobutilena umedă. la un randament de 99,9% izobutilenă.

Amestecul de MTBE/MeOH este descompus într-un turn suplimentar, în fracţiuni uşoare de MTBE conţinînd fluxul de recirculare (o porţiune secundară pentru îndepărtarea urmelor de olefine C^3 formate în timpul descompunerii MTBE) şi metanol produs de fund.

Date economice. Costurile şi consumurile specifice prezentate în tabelul 1 cuprind şi sinteza MTBE.

Tabelul 1

COSTURI ŞI CONSUMURI SPECIFICE

Capacitatea de producţie	100 mii t/an izobutilenă
Randament	99,8% pe bază MTBE 100%
Investiţii	22 mil. DM (inst. în R.F.G)
Abur (4 bari), t/t	0,9
(20 bari), t/t	1,3
Energie electrică, kWh/t	11
Apă de răcire, m³/t	125

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 96.

L. P.

Reducerea poluării la aplicarea vopselelor

O nouă tehnologie pusă la punct de societatea Union Carbide Chemicals and Plastics Company din S.U.A. permite să se reducă poluarea antrenată prin pulverizarea vopselelor şi a altor acoperiri pe vehicule, mobile, aparate menajere şi alte obiecte.

Procedeul denumit UNICARB, reduce cu 30—70% emisiile atmosferice ale compuşilor sau solvenţilor organici volatili susceptibili de a crea cantităţi excesive de ozon în partea de jos a atmosferei. Noul echipament special de pulverizare, precum amestecul de pulverizare special, înlocuieşte pînă la 2/3 din solvenţii utilizaţi cu bioxid de carbon reciclat. Aceasta reduce poluarea şi permite să se satisfacă astfel cerinţele impuse pentru protecţia mediului ambiant.

Informations Chimie nr. 309 oct. 1989 p. 104.

L. B.

Extracţia selectivă a ionilor metalici

Universitatea din Renues a pus la punct o sinteză electrochimică a materialelor polimerice complexante, care fac posibilă extracţia selectivă a ionilor metalici prezenţi în soluţii apoase. De exemplu, poli (dibenzo-18-curona-6) posedă afinitate pentru ionii de aur de 100—1 000 de ori mai mare decît pentru ionii de calciu cu o capacitate enormă de extracţie de 20—40% în masă în materialul compozit format. Astfel pot fi extrase şi alte metale în stare ionică în proporţii importante cu acest tip de polimeri.

Informations Chimie nr. 309 oct 1989 p. 107.

L. B.

Un procedeu electrochlmic pentru producerea N_2O_5

Societăţile ICI Chemical Polymers şi RARDE au pus la punct un nou procedeu electrochimic pentru producerea N_2O_5. Instalaţia la scară industrială utilizează tehnologia cu membrană FM 21 pusă la punct de societatea ICI. Considerat mult timp ca o curiozitate de laborator, N_2O_5 are avantajul de a fi un agent de azotare „curat" prin excelenţă, mult mai pur şi mai specific decît amestecurile clasice de acid azotic şi acid sulfuric. Reacţia de azotare cu N_2O_5 formează ca produs secundar numai acidul azotic, care poate fi recedat direct. Prin acest procedeu, acidul azotic concentrat este deshidratat electrochimic în prezenţă de N_2O_4 într-o soluţie de pentaoxid de azot (N_2O_5) în acid azotic.

Informations Chimie nr. 310 noiembrie 1989 p. 175.

L. B.

Teste de toxicitate a substanţelor de CFC

Primele rezultate ale testelor toxicologice privind substitutele de clorfluorcarboni (CFC) realizate de o serie de societăţi au fost terminate de curînd. Pentru 3 substitute principale, HFA 123, 134 a şi 141 b, ele sînt favorabile şi încurajează producătorii şi pe cei care le utilizează să continue eforturile de cercetare şi de punere la punct. Rezultatele obţinute recent privind produsele HFA 123, 134 a şi 141 b arată că ele pot fi utilizate cu toată încrederea în mediul industrial, permiţînd punerea la punct a utilizărilor. Aceste rezultate lasă să se prevadă că studiile privind cancerogeneza pe termen lung, care se termină în anul 1992 sau 1993, vor da rezultate favorabile. De asemenea, expunerea la aceste produse a animalelor nu a provocat nici o malformaţie la naştere, nici iritaţii semnificative ale ochilor sau pielii.

Informations Chimie nr. 310 nov. 1989 p. 177

L. B.

Tratarea apelor reziduale cu persulfat

În timpul tratării apelor reziduale cianurate cu hipoclorit se formează adesea produse organice de clorurare (hidrocarburi halogenate). Aceste produse sînt foarte dificil de degradat şi constituie deci, un pericol pentru apele subterane. În această situaţie, sarea acidului (monopersulfuricii H_2SO_5) a căpăta o importanţă nouă în tratareat apelor reziduale de la electroliză care conţin cianocomplecşi ai metalelor grele. Ea permite dezintoxicarea completă a acestor ape uzate fără riscul formării de alţi compuşi organici halogenaţi. Astfel, societatea Degussa propune pentru tratarea apelor reziduale cianurate ca alternativă a procedeului cu hipoclorit, diferite procedee cu compuşi peroxigenaţi.

Informations Chimie nr. 311 dec. 1989 p. 180.

L. B.

Formarea de bule stabile plecînd de la substanţe active de suprafaţă anionice şi cationice

Pînă în prezent, se ştia că amestecul de soluţii micelare de substanţe active de suprafaţă de semne opuse duce la precipitare sau la apariţia de faze lamelare. Un important aport de energie, procedee fizico-chimice complexe sau utilizarea unor substanţe active de suprafaţă foarte speciale sînt necesare pentru a se obţine, în aceste condiţii, bule a căror activitate în timp este, în general, mediocră.

Două echipe de cercetători din Seattle WA şi Santa Barbara CA au pus la punct o metodă foarte generală de preparare a bulelor stabile plecînd de la substanţe active de suprafaţă anionice şi cationice uşor disponibile pe piaţă.

Această metodă constă în amestecarea uşoară, fără aport substanţial de energie mecanică, a soluţiilor diluate de substanţe active de suprafaţă anionice (dodecilbenzensulfonat de sodiu, dodecil sau octilsulfonat de sodiu, benzensulfonat de sodiu) şi cationice (tosilat sau bromură de cetiltrimtilamoniu) aduse în prealabil la aceeaşi temperatură. În aceste condiţii, formarea bulelor cu diametru cuprins între 30 şi 80 nm este spontană şi aceste bule pot fi încărcate pozitiv şi negativ în cazul existenţei unui exces dintr-o substanţă activă de suprafaţă cu care s-a pornit. Ele sînt foarte stabile şi capabile să încapsuleze diferite substanţe (de exemplu glucoza).

Informations Chimie nr. 310, nov. 1989, p. 178.

L.B.

Detoxicarea produselor clorurat e cu sodiu dispersat

Dibenzodioximele clorurate au fost puse în evidenţă în faza uleioasă a infiltraţiilor. Pînă în prezent toate tentativele efectuate pentru a dezintoxica petrolul de infiltraţie printr-un tratament fizico-chimic au eşuat. În prezent, Societatea Degussa a pus la punct un procedeu de îndepărtare a clorului care se bazează pe reacţia sodiului fin dispersat cu clorul conţinut în substanţele toxice, reacţie care produce clorură de sodiu. Acest procedeu are avantajul că tratarea se efectuează în ciclu închis la presiune atmosferică şi fără catalizatori şi că nu produce emisii de acid clorhidric sau sulfuric.

După efectuarea acestui tratament cu sodiu dispersat s-a făcut un control analitic la 72 de compuşi cloruraţi şi astfel s-a putut constata că clor-benzenii pot fi reduşi de la 41 400 p.p.m. la mai puţin de 0,3 p.p.m., hexaclorciclohexanul de la 2 040 p.p.m. la mai puţin de 0,1 p.p.m. şi dibenzodioximele/dibenzofuranii policloruraţi de la 29 980 p.p.m. la mai puţin de 0,4 p.p.m. Cu acest procedeu s-a putut dezintoxica petrolul al cărui conţinut în clor a atins 9% şi al cărui conţinut mediu în apă a variat între 2 şi 5%.

Informations Chimie nr. 311, dec. 1989, p. 179

L.B

Absorbanţi sintetici antipoluanţi

Zilnic se produc nenumărate mici poluări în industrie, în transport sau în alte domenii. Pentru a combate eficient şi rapid aceste poluări, Societatea 3 M a pus la punct un material care absoarbe petrolul, hidrocarburile şi solvenţii graşi. Acest produs este compus din fibre sintetice neţesute, care, prin capilaritate pot absorbi de 13 pînă la 25 ori propria lor greutate, petrol, hidrocarburi sau solvenţi. Saturarea poate interveni în 2 s şi depinde de viscozitatea produsului absorbit.

Utilizările acestor materiale sînt multiple şi economice: ele pot fi reutilizate, la nevoie, de zeci de ori. Gama de absorbante cuprinde 8 produse diferite, permiţînd o intervenţie rapidă şi eficace în aproape toate cazurile de poluare a apei sau solului. Forma lor variază în funcţie de situaţiile diferite de poluare care se pot prezenta.

Informations Chimie, nr. 311, dec. 1989, p. 179.

L.B.

Bune perspective pentru unele ceramici

Piaţa mondială a ceramicilor derivate din precursori chimici, utilizarea la fabricarea produselor de înaltă performanţă structurală şi electronică, va creşte de la 200 mil. $ în 1989, la peste 500 mil. $ în anul 2000. Ceramicile obţinute prin tehnica depunerii vaporilor chimici (DVC) reprezintă 86% din această piaţă şi cererea pentru aceste ceranici creşte cu aproximativ 9% pe an. Pieţele pentru ceramicile produse prin infiltrarea vaporilor chimici, prin procedeele sol-gel şi cele prin piroliza polimerului, cresc cu 13—17% pe an. Ceramicile derivate din precursori chimici, constituie o proporţie mică din piaţa totală mondială, de ceramici avansate, care este evaluată la 14 mrd. $. Această proporţie se prevede să crească, datorită purităţi permise şi a microstructurii sever controlate. Există oportunităţi ca furnizori de precursori chimici pentru industria de prelucrare a ceramicilor avansate să-i includă şi pe cei care furnizează gaze speciale pentru fibrele DVC şi acoperiri, precursori organo-metalici pentru fibre din carbură de siliciu, precursori metal-alcoxizi pentru sol-gel.

Chemical Week, 30 mai 1990, p. 35.

L.P.

Încărcarea bateriei de acumulator

Principiul de funcţionare al unei baterii de acumulator este depozitarea energiei electrice pentru a fi transformată în energie chimică şi pentru a fi restituită sub formă de curent electric. Astfel, trecerea curentului de încărcare în electrolit provoacă o migraţie de ioni negativi spre anod şi ioni pozitivi către catod, în timp ce materia activă, depusă în prealabil pe plăcile pozitive şi negative, se transformă în alţi compuşi chimici.

Diferitele tipuri de baterii utilizate în prezent pe piaţă sînt descrise mai jos.

Acumulatoare cu plumb: în acest caz, placa pozitivă este din dioxid de plumb (PbO_2) şi placa negativă este din plumb poros (Pb). În timpul descărcării, aceste două elemente se transformă în sulfat de plumb ($PbSO_4$). În electrolit (soluţie de acid sulfuric), are loc următoarea reacţie:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH$$

În timpul încărcării, reacţiile pe plăci se inversează, cu un randament de $\sim 0{,}7$. Reacţiile chimice asociate sînt:

— la anod:

$$PbSO_4 + 2H^+ + 2e \longrightarrow Pb + H_2SO_4$$

— la catod:

$$PbSO_4 + 2e \longrightarrow Pb + SO_4$$

Se constată că, în principiu, nu există nici o degajare de gaze în timpul acestei faze. În practică însă, se produce o uşoară degajare de hidrogen, datorită stibiului care a fost aliat cu plumbul pentru a-i îmbunătăţi proprietăţile mecanice. Această reacţie chimică se află, de altfel, la originea auto-descărcării bateriilor cu plumb. La sfîrşitul încărcării, deoarece tot sulfatul de plumb a fost transformat în plumb şi dioxid de plumb, apa este electrolizată după următoarele reacţii:

— la anod:

$$OH \longrightarrow 1/2\ O_2 + H^+ + 2e$$

— la catod

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

Astfel, s-a găsit originea hidrogenului şi oxigenului degajat la catod şi, respectiv la anod deasupra electrolitului. Se aminteşte că după legea lui Faraday, 1Ah produce 0,42 l hidrogen şi 0,21 l oxigen per element.

Acumulatoare cu recombinare. Sînt numite astfel, bateriile în care minimum 95% din gazele produse sînt recombinate şi nu sînt evacuate în exteriorul cuvei. Diferite „artificii" tehnologice permit de a se ajunge la următoarele rezultate: datorită unui electrod plumb-calciu, în loc de plumb-stibiu şi datorită unei diferenţe de capacitate între plăcile negative şi pozitive, în primul rînd se formează oxigenul; de asemenea, datorită prezenţei separatoarelor cu o porozitate foarte înaltă, oxigenul traversează electrolitul pînă la placa negativă unde se transformă în apă după reacţia:

$$1/2\ O_2 + Pb \longrightarrow PbO$$

$$PbO + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$$

În acest fel există o formare continuă de $PbSO_4$ la placa negativă, care nu se află practic niciodată în stadiu de încărcare completă cu eliberare de hidrogen. Aceste tipuri de elemente implică totuşi un încărcător cu reglare fină, adaptat la capacitatea bateriei care utilizează un sistem încărcat de control. Acest caz este de altfel tratat în prezent, în proiectul normei noi NFC 15-100 (554),

Bateriile cu recombinare nu posedă în general, nici un orificiu, cu excepţia supapelor de suprapresiune.

Acumulatoarele cadmiu — nichel. Aceste tipuri de baterii utilizează hidroxid de cadmiu la electrodul negativ şi hidroxid de nichel la electrodul pozitiv, electrolitul utilizat este o soluţie apoasă pe bază de potasiu. Aceste acumulatoare pot face, totodată, obiectul unei degajări gazoase la sfîrşitul încărcării prin electroliza apei, ca la elementele cu plumb.

Acumulatoarele argint — zinc. Aceste elemente au performanţa cea mai mare, cu o energie maximă importantă, dar sînt, în aceeaşi măsură, cele mai scumpe şi sînt foarte puţin utilizate.

Bateriile fără întreţinere. Elementele întrebuinţate sînt de tip plumb-calciu în loc de plumb-stibiu ,dar fără utilizarea separatoarelor speciale ca în bateriile cu recombinare. Acest procedeu permite o diminuare importantă a producţiei de hidrogen, a auto-descărcării şi a consumului de apă, cu atît mai mult, cu cît acestea posedă o rezervă de electrolit foarte mare. Aceste baterii nu necesită nici o reducere a nivelului electrolitului totuşi, în caz de supraîncărcare, acestea sînt susceptibile de a produce hidrogen, ca bateriile deschise. În ceea ce priveşte tipurile de utilizări ale bateriilor, pot fi distinse patru categorii mari:

Baterii staţionare — utilizate în general pentru înlocuirea reţelelor de distribuţie publică. Aceste baterii sînt formate din elemente cu plumb sau cadmiu-nichel şi sînt de obicei de putere mare;

Baterii portative — se dezvoltă din ce în ce mai mult şi echipează numeroase aparate. Acestea sînt cel mai adesea elemente de cadmiu-nichel de putere slabă;

Baterii de pornire (demaraj) — echipează automobilele şi sînt esenţial constituite din elemenţi cu plumb, fără întreţinere. Acestea reprezintă partea cea mai importantă din cifra de afaceri din acest domeniu ($\sim 80\%$);

Bateriile de tracţiune — utilizate în principal pe automobile electrice şi sînt constituite din elemente cu plumb sau cu cadmiu — nichel. În acest domeniu, se fac în prezent cercetări pentru creşterea performanţei acestor baterii.

Baterii cu utilizări speciale — utilizate pentru aplicaţii militare, aerospaţiale, submarine etc. Elementii argint-zinc, în ciuda preţului lor foarte mare, pot fi totuşi utilizaţi. După cîţiva ani vor fi utilizate baterii cu elemenţi nichel-hidrogen (sau argint-hidrogen), utilizînd un electrod cu hidrogen.

Problema care se pune în acest studiu este dacă trebuie, sau nu, în general, să fie deschis buşonul bateriei, în timpul încărcării.

Buşonul deschis. Principalul avantaj este Posibilitatea de eliminare a hidrogenului în atmosferă, suprimînd riscul suprapresiunii interne. Inconvenientele sînt următoarele:

— dacă apare o degajare importantă de hidrogen în baterie la sfîrşitul încărcării, fierberea care urmează riscă să provoace proiectarea electrolitului în exteriorul bateriei şi contribuie astfel la o pierdere de capacitate a bateriei, în teorie, în cazul bateriilor cu plumb, 3,66 g acid pierdut corespunde cu 1 Ah de pierdere (legea lui Faraday); cum electrolitul este compus din acid sulfuric şi apă în proporţie de 1,22 kg acid per litru electrolit, 3,66 g acid corespunde la 3 cm^3 de material aruncat sub formă de picături care produc coroziunea carcasei sau a părţii metalice exterioare a bateriei şi provoacă formarea a 4 pînă la 72% de hidrogen, care constituie o atmosferă explozivă (ex. dacă o persoană apropie flacăra brichetei de orificiul bateriei pentru a vedea nivelul electrolitului). De asemenea, dacă particulele conducătoare cad în cuvă, riscurile de scurtcircuit între plăci sînt de temut, deoarece elementul corespunzător este scos din uz.

Buşonul închis. Avantajele, în acest caz, decurg din inconvenientele expuse, adică proiecţia acidului în exterior este eliminată, riscul exploziei prin apropierea de un punct cald este considerabil redus sau eliminat şi nici un element străin nu poate penetra în interiorul cuvei.

Inconvenientul major constă în riscul exploziei cuvei prin suprapresiune internă datorită gazelor degajate. Acest risc este în principiu ameliorat prin prezenţa pe baterie, fie a unei supape tarate (4—10 bari pentru elementii din cadmiu-nichel şi 1—2 bari pentru cei din plumb), fie buşoane neetanşe pentru gaze. În acest ultim caz, bateriile cu cadmiu — nichel au, în general, un buşon basculant cu întoarcere cu arc, care se deschide după o presiune predeterminată şi bateriile cu plumb sînt echipate cu buşon filetat comportînd un miniorificiu care permite evacuarea gazului. Dacă acest orificiu este astupat prin sulfatare, trecerea gazului în atmosferă poate fi oprită şi se poate produce o explozie prin suprapresiune internă. Ţinînd seama de cele expuse alegerea între buşonul deschis şi buşonul închis, în timpul încărcării, este dificilă. În ceea ce priveşte regimul de încărcare lentă, degajarea hidrogenului este întotdeauna suficient de slabă, astfel încît nu există riscul suprapresiunii interne şi poate fi lăsat buşonul închis.

Travail & Sécurité, sept. 1990, p. 508.

L.P.

Procedeul Cansolv pentru desulfurarea gazelor arse

Odată cu tendinţa creşterii costurilor şi, totodată, a cererii pentru recuperarea resurselor şi reciclarea lor, procedeele de desulfurare a gazelor arse (Flue Gas Desulphurization, FGD) au devenit din ce în ce mai atractive. În Japonia şi Germania, procedeele pe bază de soluţie de carbonat de calciu producîndu-se plăci fibroase de gips sau alte produse, sînt deja utilizate. În unele cazuri, totuşi, sînt necesare produsele secundare din diferite procese, ca de exemplu dioxidul de sulf, sulful elementar sau acidul sulfuric. Procedeele Wellman-Lord şi MgO îndeplinesc acest rol, însă utilizarea acestora la scară industrială este limitată datorită costurilor mari, deşi există, în prezent, o serie de instalaţii de diferite mărimi care funcţionează pe baza procedeului Wellman-Lord. Ca o alternativă firma Union Carbide, Canada, Ltd. a dezvoltat un nou procedeu şi absorbant FRD care este numit Cansolv. Rezultatele la scară de laborator au arătat că acesta este deosebit de încurajator şi este în curs producerea la scară pilot. Absorbanţii FGD, cu excepţia sulfitului de sodiu şi a soluţiilor de citrat de potasiu, sînt supuşi la reacţia cu dioxid de sulf, care este esenţial ireversibilă în condiţiile existenţei absorbantului. Prin urmare, astfel de absorbanţi sînt nedoriţi pentru procesele de recuperare, deoarece energia sau necesarul de chimicale pentru regenerare sînt foarte mari. O altă trăsătură a acestor absorbanţi este că o fază, teoretică, de transfer de masă în absorbant este suficientă pentru a obţine saturarea absorbantului cu dioxid de sulf, după care urmează îndepărtarea dioxidului de sulf din gaze.

Aceasta este în contrast cu ceea ce se cere în realitate în procedeul FGD, esenţa căruia este de a prevedea mai multe faze de transfer de masă în contracurent în vederea optimizării îndepărtării dioxidului de sulf. În plus, tendinţa de absorbţie / desorbţie a absorbantului tre buie să fie specific echilibrată pentru a minimaliza costurile totale de funcţionare şi costurile capitale. Procedeul Cansolv îndeplineşte aceste condiţii prin utilizarea unui nou absorbant propriu şi un absorber cu eficienţă înaltă cu mai multe faze, proiectat cu cădere mică de presiune. Absorbantul este o soluţie apoasă de amină. Este un lichid omogen tot timpul ciclului procesului şi nu manifestă nici o tendinţă de a precipita solide. Ca rezultat, nu există nici o problemă de erodare. Sînt înlăturate problemele de manipulare a solidelor. Reacţia, foarte puternică, între SO_2 şi amină produce deosebit de puternic transferul de masă şi astfel necesită puţin spaţiu în absorber. Absorbţia favorabilă şi tendinţa de desorbţie a absorbantului Cansolv minimalizează energia necesară pentru regenerare şi maximalizează cantitatea de dioxid de sulf îndepărtată per volum absorbant circulat. În plus, absorbantul nu este volatil, este stabil termic şi la oxidare. Procedeul Cansolv are şase faze principale de proces. Gazul ars este, în general, alimentat la sistemul FGD după precipitatoarele electrostatice şi preîncălzitorul de aer de combustie. Căldura recuperată, dacă este economic justificată, poate fi folosită în schimbătoarele de căldură de condensare. Căldura recuperată poate apoi fi utilizată pentru reîncălzirea gazelor arse sau pentru preîncălzirea aerului de combustie.

Introducerea aerului saturează gazul de alimentare şi îndepărtează macroparticulele, trioxidul de sulf, clorurile, fluorurile şi dioxidul de azot. Nici un condensat de la schimbătoarele de căldură, de condensare, nu se scurge în prescruber. Efluentul de la prescruber este tratat înainte de a fi îndepărtat.

În diferite situaţii, cînd este disponibilă căldura de calitate inferioară, poate fi justificată economic răcirea gazului ars sub temperatura de saturaţie, înainte de spălarea dioxidului de sulf. De exemplu, gazele arse de la cărbuni cu un grad înalt de umezeală au o cantitate semnificativă de căldură latentă. Răcirea este realizată într-un schimbător de căldură, de exemplu într-un schimbător de căldură gaz-lichid sau evaporator cu pompă de căldură. În cazul unei pompe de căldură, căldura poate fi proiectată spre gazul ars tratat pentru reîncălzire sau spre un fluid de proces, la temperatură scăzută. Apa condensată de la gazul ars se combină cu efluentul din prescruber. Răcirea are ca rezultat o producţie netă de apă, care este importantă deoarece limitează disponibilitatea de apă în proces. Absorbţia dioxidului de sulf din gazele arse are loc într-o fază de transfer de masă multiplă Waterloo Scrubber. Testele la scară de laborator cu acest scruber au demonstrat o îndepărtare de 96—99% SO_2 din dioxidul de sulf/amestec de gaze la un raport lichid/gaz de ~ 1 gal. SUA/mii ft^3 în două faze de tranfer de masă. Absorbantul este pulverizat în curentul de gaz prin pulverizatoare, în picături mici de 20—30 microni la viteza gazului de 30—40 ft/s. Picăturile de absorbant sînt îndepărtate din curentul de gaz prin eliminatoarele de ceaţă. Se prevede o recuperare a absorbantului de aproximativ 99,99%. Orice particule rămase şi acizi puternici sînt de asemenea epuraţi din gazele arse.

Absorbantul bogat în dioxid de sulf este pompat în turnul de regenerare. Regeneratorul este similar, ca proiect, cu regeneratorul utilizat la desulfurarea gazelor, la fabricarea etanolaminelor. În testele de laborator, striparea adecvată a dioxidului de sulf din absorbantul concentrat a fost realizată cu cinci coloane regeneratoare cu talere de sticlă. În spălarea H_2S/CO_2, în practica industrială, se utilizează peste 20 de talere, care sigur vor garanta o regenerare suficientă în procedeul Cansolv. Vaporii din partea superioară a coloanei — un amestec de dioxid de sulf şi abur — trec printr-un condensator. Lichidul (apa) format este recirculat la partea superioară a coloanei ca reflux. Dioxidul de sulf saturat cu apă este comprimat pentru a fi trecut prin conductă în vederea utilizării. Acizii concentraţi din gazul ars vor reacţiona cu absorbantul pentru a forma aşa numitele săruri stabile la cald, cu amina drept absorbant, de exemplu

sărurile care nu s-au regenerat în condițiile din regenerator. Acizii concentrați pot, de asemenea, să se formeze prin oxidarea dioxidului de sulf cu oxigen sau prin disproporționarea bisulfitului în soluție, la ionii acidului concentrat cum ar fi SO_4^{2-} și $S_2O_3^{2-}$. Nivelul sărurilor, stabile la cald în absorbantul care circulă, este controlat prin trecerea unui flux (aproximativ 1%) de absorbant diluat în instalația de purificare, unde amina (absorbantului) este eliberată prin adăugarea sodei caustice. Sărurile de sodiu formate, fie ca Na_2SO_4, $NaNO_3$ și NaCl, sînt apoi îndepărtate din soluție prin electrodializă pentru a forma o soluție de sare relativ concentrată, care este tratată.

În teste, electroliza a fost foarte eficientă pentru îndepărtarea sărurilor stabile la cald din absorbantul Cansolv, cu pierdere foarte mică de amine în fluxul efluentului. Soluția absorbantului purificat este recirculată în proces.

Economicitatea procedeului a fost calculată pe baza metodologiei EPRI utilizînd presupuneri foarte conservative referitoare la materialele de construcție, echipamentul ales și dimensiunea, condițiile de funcționare și factori conjugați.

Pentru teren, costurile capitale sînt aproximativ egale cu cele din procedeele convenționale cu carbonat de calciu umed. Costurile de funcționare sînt totuși mult mai scăzute. Această comparație nu include investițiile sau costurile de funcționare pentru conversia subproduselor sau pentru subprodusele creditate.

Dacă procedeul este optimizat în cursul dezvoltării, se prevede să se realizeze substanțiale reduceri în costurile curente.

În prezent este în construcție o instalație pilot la Suncor's Oil Sands în Fort McMurray, Alberta și va putea să funcționeze chiar la sfîrșitul anului 1990. Testarea va fi efectuată de firma Canadian Department of Western Economic Diversification, Alberta Oil Sands Technology & Research Autority (AOSTRA), Suncar's Oil Sands Group și Union Carbide Canada Ltd.

Programul testării va fi îndeplinit în următoarele șase luni. Dacă rezultatele vor fi cele așteptate, va începe proiectare și funcționarea instalației industriale de 200 MW și instalația pilot va fi mutată la un al doilea loc de testare.

Sulphur, nr. 210, sep.—oct., 1990, p. 18.

L.P.

Cercetări pentru recuperarea deșeurilor vegetale și animale

În Comunitatea Europeană, Directoratul Protecției Mediului Înconjurător prevede nu numai să frîneze aplicarea excesivă a îngrășămintelor chimice, ci, de asemenea, efectuează unele controale legate de manipularea depozitelor de îngrășămînt natural. Pentru protecția zonei respective, măsurile includ limite impuse legal pentru aplicarea totală de substanță activă de la orice sursă și au fost generate înregistrări și înscrieri în legătură cu volumul de îngrășăminte naturale (de la animale și vegetale). Țările Pieței comune produc aproximativ 1 mrd. t/an reziduuri agricole (animale și vegetale). În Olanda, de exemplu, se estimează că se produc aproximativ 100 000 t/an deșeuri vegetale în comparație cu 1 mil. t substanță activă (N, P_2O_5, K_2O) pe an deșeuri animale. Cifrele deșeurilor animale au crescut la 300 000 t s.a./an în anii '50 și 60', și ca rezultat, țara a creat un sistem de depunere a deșeurilor pentru a preveni contaminarea mediului înconjurător.

La începutul anilor '80, acest sistem este calculat pentru distribuirea a ~ 500 000 m^3 șlam pentru aplicare pe teren, însă necesitatea transportului materialului la distanțe mari produce dificultăți economice în schemă. În Olanda, problemele tehnice și economice în acest domeniu au fost investigate de Noth Brabant Institute (MT-TNO). Din 1983 acest institut a investigat prelucrarea la scară mare a acestor deșeuri naturale și a testat instalația la Sterksel. De la început s-au identificat probleme speciale în prelucrarea deșeurilor diluate, deoarece conțin doar cîteva procente de materie uscată și sînt obținute fracții fluide după o simplă separație prin decantare. Obiectivele clare de la început sînt: primul — concentrația acestor lichide diluate este dorită dacă este realizabilă din punct de vedere tehnic și economic —; al doilea — orice operație de prelucrare a șlamului de pe terenurile agricole trebuie să genereze ape reziduale care să fie destul de curate pentru a putea fi descărcate într-un separator sau un flux de apă la suprafață. Rezultatele au indicat că osmoza reversibilă, utilizînd membrane semipermeabile, oferă o soluție practică. MO-TNO a ales un sistem de osmoză reversibilă tubular de la PCI Membrane Systems Ltd. Hampshire, UK, ca bază pentru dezvoltarea programului său. MT-TNO a dezvoltat două procedee pentru spălarea șlamului de deșeur diluate, avînd ca scop totodată reducerea conținutului de azot înainte de a fi descărcate. Acestea sînt numite „nitrifiere—soluție tampon" și „nitrifiere/denitrifiere". Nitrifierea soluție—tampon cuprinde un timp de ședere de cinci săptămîni iar celălalt procedeu un timp de ședere de două săptămîni. Ambele procedee pornesc de la un șlam diluat conținînd 3% solide.

Șlamul concentrat de la astfel de sisteme poate fi recombinat cu șlam concentrat de la altă sursă pentru prelucrarea următoare. Între timp, materialul excedentar, constînd, în principal, din apă și solide dizolvate și materiale solide de dimensiuni foarte mici, în suspensie, poate fi prelucrat prin osmoză reversibilă. Acest grad de valorificare a soluției concentrate, care poate fi reciclată la o altă operație de prelucrare și a efluentului conținînd un nivel scăzut de impurități și un nivel scăzut de nitrat, poate duce la rămînerea unei soluții care poate fi descărcată, fără nici un pericol, în sistemele de ape naturale. Sistemul de osmoză reversibilă investigate funcționează la 30°C și 50 bari. Efluentul de alimentare de la operațiile inițiale de curățire/clarificare, este mai întîi acidulat cu acid sulfuric pentru a-l aduce la valoarea optimă a *p*H de 6 și apoi este trecut la concentrare prin osmoză reversibilă. Aceasta poate să fie într-un număr de stadii și poate fi obținut un factor de concentrație peste 6. Acest flux de alimentare conținînd 3% solide poate fi concentrat la ~20% solide. Performanțele actuale ale aparatului de osmoză reversibilă depind de gradul de concentrare implicat și de originea efluentului de alimentare. De exemplu, soluția de alimentare de la „nitrifiere soluție—tampon" poate conține 2 000 mg/l (p.p.m.) nitrat (NO_3—N) și 3000 mg/ potasiu (K). La un factor 2 de concentrație, acesta va realiza un concentrat conținînd — 4 000 mg/l nitrat, 6 000 mg/ K și un efluent diluat conținînd 60 p.p.m. nitrat și 110 p.p.m. K. Din contră, soluția de la sistemul „nitrifiere/denitrifiere poate conține numai 60 mg/l nitrat și 3 000 mg/l K; un factor de concentrație 6 va produce un concentrat conținînd 18 000 mg/l și un efluent diluat conținînd ~10 p.p.m. nitrat și 200 p.p.m. K.

În anul 1988 s-a hotărît că poate fi folosit la scară industrială sistemul bazat pe acest procedeu.

Fertilizer International, nr. 286, iun. 1990, p. 38

L.P

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Noutăţi referitoare la ecuaţia Rackett. Ecuaţia Rackett: $V_L = V_C Z_C^{(1-T_R)^{2/7}}$ (unde V_C reprezintă volumul critic, Z_C — factorul de compresibilitate, T_R — temperatura redusă) poate fi considerată nu numai o modalitate pentru corelarea sau prezicerea unor date de densitate pentru un lichid în întregul domeniu experimental, ci şi ca o relaţie care împreunează toate constantele critice printr-o dată mai accesibilă experimental, V_L. Autorul a revizuit metoda pentru calcularea constantelor critice a lui Rackett, făcînd următoarele propuneri 1. Introducerea unui nou termen exponenţial de funcţiune pentru temperatura redusă, care este mai corect decît valoarea 2/7 în cazul compuşilor cu mase moleculare mai mari de 2. Un calcul judicios al erorilor după care toate constantele critice pot fi derivate din două date experimentale pentru densitate şi valoarea cunoscută pentru Z_{RA} (constanta Rackett). Sînt date indicaţii pentru calcularea valorii lui Z_{RA} pentru diverse clase de compuşi organici, cu polarităţi diferite, şi se discută posibilităţile de aplicare a metodei şi la molecule puternic asociate. Sînt prezentate rezultatele aplicaţiei procedurii propuse la o serie mare de compuşi, în comparaţie cu cele obţinute prin aplicarea unei alte proceduri, la aceiaşi compuşi, polari şi nepolari. Metoda pare să fie egal aplicabilă la toate tipurile de compuşi, cu excepţia cîtorva molecule dimerizate.

VETERE, A., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 5, mai 1990, Supl. Ing. Chim. Ital. nr. 2, 1990, p. 28.

E. B.

Constantele de asociere a perechilor de ioni ale formaţiilor metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase cu acid formic la 30°C. Studiul conductanţei. A fost determinată conductanţa echivalentă a soluţiilor de formiat de litiu, sodiu, potasiu, calciu şi bariu în acid formic, la diferite concentraţii. Metodele Fuass-Kraus şi Shedlovsky extrapolate au fost utilizate pentru a calcula constantele de asociere a perechilor de ioni (K_a). Se constată o concordanţă rezonabilă a valorilor K_a obţinută prin cele două metode. Constantele de asociere a perechilor de ioni obţinute experimental sînt comparate cu cele calculate pe baza teoriilor Bjerum, Fuass, Denson-Ramsey şi Ebeling-Kraeft-Yokoyama-Yamatera. Rezultatele sînt utilizate pentru a ajunge la concluzii cu privire la tipul de perechi de ioni şi la stabilirea naturii interacţiunilor ion-solvent.

SUBHA, M. C. S., CHOWDOYI RAO, K. şi BRAHMAYI RAO, S. J. Indian Chem. Soc., 67, nr. 1, ian. 1990, p. 19.

T. S

Si:H preparat prin evaporare reactivă asistată de fascicule de ioni de joasă energie. S-au depus filme Si:H utilizînd evaporarea reactivă asistată de fascicule de ioni de slabă energie (55 eV). Un fascicul de ioni format într-o sursă de ioni care utilizează silanul drept gaz de alimentare este dirijat către substrat în timpul depunerii filmului. Pentru Si:H depus în această manieră pe substraturile menţinute, la temperaturi care depăşesc 490 K, singura configuraţie a legăturii observate prin absorbţie în IR este cea a monohidrurii de siliciu. Mici porţiuni cu configuraţie de dihidrură sau de polihidrură de siliciu pot fi prezente în eşantioanele depuse pe substratele menţinute la 395 K. Conductivitatea electrică, lărgimea benzii interzise optic şi concentraţia totală în hidrogen sînt mai puţin dependente de temperatură în comparaţie cu cele observate în eşantioanele fabricate fără utilizarea fasciculelor de ioni. Valorile tipice ale raporturilor conductivităţilor în prezenţa şi absenţa luminii depăşesc 10^3.

BRODIE, D. E., ZHANG, S., CRAIGEN, D. C. şi AUDAS, R. D., Can. J. Phys., 68, nr. 2, febr. 1990, p. 155.

T. S.

Electrooxidarea metanolului în regiunea de potenţial al stratului de platină-oxigen. Oxidarea metanolului la un electrod de platină în soluţie acidă este întîrziată în mod remarcabil prin prezenţa stratului platină-oxigen. Această întîrziere este foarte comp exă. Autorii au examinat cinetica întîrzierii datorate formării stratului de oxigen şi au confirmat existenţa unui alt tip de întîrziere. Oxidarea metanolului a fost efectuată pe un electrod de platină, în soluţie de acid sulfuric de 0,5 mol. dm^{-3}, la 0°C. S-a urmărit întîrzierea în domeniile de potenţial 1,0—1,5 şi 0,8—0,9 V. Cauzele întîrzierii sînt diferite pentru aceste două domenii. La potenţiale mari, întîrzierea este datorată formării atît a stratului de oxigen cît şi a unui nou tip de substanţă întîrzietoare provenite din metanol, a cărei prezenţă a fost confirmată prin metoda depunerii de oxigen. În timpul întîrzierii datorate formării stratului de oxigen, viteza oxidării metanolului descreşte cu creşterea acoperirii cu oxigen şi creşte cu creşterea potenţialului. Aceste efecte inverse ale acoperirii cu oxigen şi potenţialului se manifestă la un potenţial variabil, la o acoperire redusă cu oxigen, descreşterea efectului acoperirii cu oxigen este mai mare decît efectul potenţialului, ordinea fiind inversă la o acoperire medie. Această inversare se explică prin reducerea catalitică a stratului de oxigen de către metanol. Dependenţa de acoperirea cu stratul de oxigen a vitezei nete de oxidare a metanolului indică o strînsă interacţiune între moleculele organice adsorbite şi oxigenul adsorbit. În mecanismul oxidării metanolului în prezenţa unui strat de oxigen, etapa determinantă de viteză este considerată a fi adsorbţia metanolului însoţită de un transfer de sarcină.

MATSUI, H. şi KUNUGI, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 5, mai 1990, p. 1427.

E. B

Caracterizarea comportării la adsorbţie a cărbunilor activi R23, WRK1 şi AS din fază gazoasă şi fază lichidă. În funcţie de procesul de obţinere şi de natura materiei prime se pot imprima cărbunilor activi anumite proprietăţi cerute de scopul folosirii lor. În studiul lor, autorii au căutat să caracterizeze trei tipuri diferite de cărbuni activi (producător VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels", Premnitz, R.D.G.), aplicate în special la filtre de protecţie a respiraţiei (cărbunele activ AS), drept cărbune pentru purificarea apelor (cărbunele activ WRK1), respectiv drept cărbune activ pentru purificarea unor solvenţi, ape reziduale şi gaze (cărbunele activ R23). În timp ce cărbunii activi AS şi R23 au fost preparaţi din turbă prin activare cu $ZnCl_2$, cărbunele activ WRK1 a fost obţinut prin activare cu gaz a cocsului BHT. La aceşti cărbuni activi s-au determinat valorile adsorbţiei limite şi căldurile de imersiune ale componentelor pure, căldurile de reacţie cu o soluţie 1% H_2O_2 şi izotermele de adsorbţie pentru domeniul de temperaturi 263—313 K. Datele experimentale cît şi valorile entalpiilor de udare calculate termodinamic pentru amestecurile binare metanol-toluen şi *n*-hexan-*n*-hexadecan sînt discutate în raport cu proprietăţile fizice ale cărbunilor activi. Reiese, între altele, că dispoziţia şi structurarea moleculelor, exprimate prin entropia de udare, pot avea un rol însemnat la adsorbţia solvenţilor pe cărbunii activi.

MESSOW, U., HERDEN, H., BRAUER, P., HENSCHEL, M. şi PYSZ, M., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 6, iun. 1990, p. 255.

E. B.

Determinarea suprafeţei specifice a pulberilor prin permeabilitatea la aer. Pentru determinarea suprafeţei specifice a unui material pulverulent, cea mai utilizată metodă este cea a permeabilităţii la aer. Permeaţia exprimă diametrul suprafaţă/volum, măsurînd suprafaţa pe gram. Această suprafaţă dezvoltată exterior, denumită „suprafaţă specifică", se bazează pe măsurarea curgerii unui fluid printr-un strat de particule. Se descriu cîteva metode: metodele curgerii în regim constant, metodele curgerii cu regim variabil şi o serie de investigaţii experimentale, împreună cu aplicaţiile lor: ameliorarea reproductibilităţii analizei granulometrice; punerea în evidenţă a comportamentului adjuvanţilor în amestec binar; studiul amestecurilor ordonate; studiul repartiţiei componentelor unui amestec ternar; studiul calităţii hîrtiilor de sterilizare; permeabilitatea unui amestec şi viteza sa de dizolvare. S-a constatat că: este posibil să crească precizia şi reproductibilitatea măsurătorilor cu ajutorul unui agent de curgere; pulberile denumite în mod obişnuit coezive pot fi clasate după tipul de comportament (dependent atît de granularitatea adjuvantului şi a diluantului, cît şi de pro-

porţiile lor în amestec); într-un amestec ordonat, omogenitatea este obţinută în cazul în care numărul particulelor de adjuvant este suficient pentru ca acestea să adere pe locurile lor de adeziune; într-un amestec binar, viteza de dizolvare a unui principiu activ puţin solubil, cum ar fi acidul acetilsalicilic, este legată de permeabilitatea stratului de pulbere, deci de caracterul agentului de curgere purtător.

PRAISNEL, M. şi A. T. SAYOT; S.T.P. Pharma, **6**, nr. 1, ian. 1990, p. 23.

M. M.

Investigarea cineticilor de eliberare a β-piridilcarbinolului retard, cu diferite viteze de dizolvare. În vederea determinării celei mai potrivite metode s-au investigat, în vitro, cineticile vitezei de dizolvare a comprimatelor de β-piridilcarbinol. În acest scop, testul de dizolvare s-a efectuat în mediul de dizolvare, la valori diferite de *p*H, timp de şapte ore. Pentru determinarea vitezei de dizolvare într-un mediu de 1 000 ml, la 50 şi 100 rotaţii pe minut, s-au utilizat, în primul rînd, metodele coş şi cuvă, în al doilea rînd testul dezagregării modificate şi, în cele din urmă, metoda fluxului deschis prin celulă, viteza curgerii fiind succesiv de 3, 6 şi 9 ml/min. Rezultatele obţinute s-au evaluat atît statistic cît şi cinetic. S-a constatat că cea mai reproductibilă metodă este cea a fluxului deschis prin celulă (cu o viteză de curgere de 6 ml/min), inclusă în metoda utilizată pentru controlul calităţii acestui preparat. Cea mai mare valoare a solubilităţii medicamentului la $pH = 1{,}2$ a fost de 426,5 mg/ml, în timp ce cea mai mică valoare obţinută a fost de 216,6 mg/ml, la $pH = 7{,}5$. Condiţia de scufundare a fost chiar satisfăcută în cazul în care concentraţia în mediul de eliberare a avut cea mai mare valoare (0,409 mg/ml). Se prezintă profilele de dizolvare obţinute şi datele privind măsurarea cineticilor de dizolvare.

CANEFE, K., KAYNAR, N., OZDEMIR, şi BETEN, D. B., S. T. P. Pharma, **6**, nr. 1, ian. 1990, p. 13.

M. M.

Studiul cineticilor eliberării prelungite a medicamentelor solubile din diferite matrice celulozice hidrofile comprimabile direct. S-au studiat cineticile eliberării a două medicamente, unul bazic: clorhidratul de metoclopramidă şi altul acid: acid nicotinic, din matrice hidrofile comprimate, constînd fie din hidroxipropilmetilceluloză carboximetilceluloză sodică fie din amestecuri de doi polimeri, la 37°C, în tampon de fosfat şi HCl 1N. Calculîndu-se ordinul de eliberare printr-o simplă şi semiempirică ecuaţie s-a constatat că, în general, eliberarea clorhidratului de metoclopramidă nu a fost prea mult afectată de modificarea *p*H-ului, în timp ce eliberarea acidului nicotinic a fost mai rapidă în HCl 1N. În cazul în care matricea a constat numai din hidroxipropilmetilceluloză, eliberarea medicamentelor a avut loc relativ mai încet, în timp ce aceasta a fost mai rapidă şi mai degrabă neregulată în cazul în care s-a utilizat numai carboximetilceluloză sodică. În oricare caz, mărirea conţinutului de polimer în comprimat a redus viteza eliberării medicamentelor. De asemenea, s-a examinat efectul diferitelor raporturi de amestecare a polimerilor în vederea obţinerii unui profil de eliberare de viteză potrivită de ordinul zero sau independent de timp. În cazul clorhidratului de metoclopramidă (M) a fost atins un raport optim (1:1/2:3 1/2) M: hidroxipropilmetilceluloză, la care o eliberare de ordinul zero ar trebui să se observe pe o perioadă de 8 ore atît la $pH \approx 1$ cît şi la *p*H-7. Pe de altă parte, o oarecare îmbunătăţire a eliberării acidului nicotinic faţă de ordinul zero s-a obţinut la $pH = 7$. La $pH = 1$ efectul a fost mai degrabă neglijabil. Rezultatele s-au interpretat în termenii legăturii dintre polimerul ionic şi moleculele de medicament cu sarcină opusă precum şi a legăturii între cei doi polimeri.

BORAIE, N. A., EL-KHAWAS, M. şi NAGGAR, V. F., S.T.P. Pharma, **6**, nr. 1, ian. 1990, p. 6.

M. M

Cercetări cu privire la cinetica pe timp scurt a adsorbţiei pe zeoliţi. Zeoliţii 5A şi 10X sînt folosiţi pe scară internaţională pentru separarea de gaze prin procedee de adsorbţie prin schimbare de presiune. În condiţii din tehnică domină un regim neizoterm dar şi unul neadiabatic. În ultimii ani s-a reuşit şi obţinerea unor zeoliţi dăunaţi puţin din punct de vedere hidrotermic de tip 5A şi 10X prin condiţii modificate la deshidratare şi calcinare. Ei se caracterizează printr-o capacitate statică şi dinamică mult superioară faţă de N_2 CH_4, CO, Ar şi alte gaze nepolare sau slab polare. Autorii s-au ocupat cu efectuarea unor consideraţii comparative referitoare la comportarea la adsorbţie, la încărcarea cu N_2, CH_4 şi CO, a unor zeoliţi de tip 5A şi 10X clasici şi a unor zeoliţi puţin dăunaţi hidrotermic. Măsurătorile cinetice au fost efectuate cu o aparatură specială, descrisă în articol. Evaluarea datelor obţinute a fost făcută cu ajutorul unui model izotermic cît şi cu ajutorul modelului neizotermic al lui Lee şi Ruthven. Au fost calculaţi coeficienţii efectivi de difuziune, în majoritatea cazurilor apelîndu-se la modelul izotermic. S-a constatat că, pentru o perioadă iniţială pînă la 0,05 s, adsorbţia este limitată de transportul de masă, pe cînd pentru perioade peste 0,05 s, limitarea este cauzată de transportul de căldură. Zeoliţii puţin dăunaţi, hidrotermic manifestă difuzivităţi mai mari pentru gazele testate, decît zeoliţii clasici corespunzători.

SCHÖLLNER, R., FRANKE, T. HOFFMANN, J., KOTSIS, L., ARYGELÁN, J. şi KUTICS, K., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 6, iun. 1990, p. 260.

E. B.

Entalpiile de exces în fază lichidă H^E pentru sistemele binare 1,3-dioxolan + 1,3-dibrompropan, + 1-brom-3-clorpropan sau + 1,3-diclorpropan. Prezentul articol raportează noi date experimentale referitoare la entalpiile de exces H^E pentru trei sisteme binare, ca o continuare a unui studiu îndelungat cu privire la comportarea 1,3-dioxolanului ca solvent comun. Componentele necomune sînt: 1,3-dibrompropanul, 1-brom-3-clorpropanul şi 1,3-diclorpropanul. Datele izotermice H^E au fost determinate la $T = 298{,}15$ K, într-un microcalorimetru cu flux, la presiune atmosferică. Datele experimentale au fost corelate cu ajutorul expresiei empirice Redlich-Kister, parametrii fiind evaluaţi prin metoda celor mai mici pătrate. Ţinînd seamă că pentru toate sistemele efectul termic este mic, se conclude că între molecule interacţiunile sînt foarte slabe. În continuare a fost studiată influenţa grupelor substituante Br şi Cl asupra sistemului respectiv, avînd 1,3-dioxalanul drept component comun. S-a constatat că înlocuirea Br cu Cl în molecula propanului cauzează o descreştere a valorilor H^E, de la un semn pozitiv la unul negativ. La explicaţia celor observate s-a făcut apel şi la rezultatele obţinute în lucrările anterioare.

COMELLI, F., Chim. Ind. (Milano), **72**, nr. 6, iun. 1990, p. 502.

E.B.

Investigaţii conductometrice şi potenţiometrice asupra efectului aciditătii în formarea homoconjugatelor în acetonitril. În prezenta lucrare, 11 acizi carboxilici aromatici şi 9 acizi carboxilici alifatici, şi anume acizii: benzoic, 2-nitrobenzoic, 3-nitrobenzoic, 4-nitrobenzoic, 2,4-dinitrobenzoic, 3,5-dinitrobenzoic, 2-aminobenzoic, 3-aminobenzoic, 4-aminobenzoic, o-ftalic, salicilic, formic, acetic, monocloracetic, dicloracetic, tricloracetic, propionic, *n*-butiric, caprilic şi miristic au fost titraţi conductometric şi potenţiometric cu trietilamină în acetonitril, în atmosferă de azot, la 25°C. O examinare mai aprofundată a acestor curbe conductometrice a permis să se demonstreze că, în acetonitril, aciditatea unui acid este responsabilă de formarea ionilor homoconjugaţi, mai degrabă decît bazicitatea. Dacă acidul este suficient de tare, el prezintă un maxim, înaintea punctului de viraj experimental şi în jurul punctului de semineutralizare. Pentru a determina tăria minimă pentru un acid care va prezenta un maxim înaintea punctului de viraj s-au titrat de asemenea potenţiometric toţi acizii şi s-a constatat că acizii ale căror potenţiale de semineutralizare depăşesc −85 mV produc o reacţie puternică de homoconjugare şi prezintă un maxim înaintea virajului experimental.

GUNDUZ, T., KILIC, E., OZKAN, G., AWAAD, M. F. şi TASTEKIN, M., Can. J. Chem., **68**, nr. 5, mai 1990, p. 674.

T.S

Termodinamica solvatării acizilor protonici şi a bazelor conjugate în medii hidroorganice bogate în apă la 25°C. S-au măsurat la 25°C entalpiile de dizolvare a acizilor acetic, benzoic

şi valerianic şi ale sărurilor acestora de potasiu în amestecuri apă-alcool terţ-butilic, care conţin pînă la 40% în masă cosolvent organic. De asemenea, s-au determinat aceste mărimi pentru fenol, anilină şi piridină în aceleaşi amestecuri şi pentru acid acetic, anilină şi piridină în amestecuri apă-DMSO, apă-acetonă şi apă-uree, cu acelaşi conţinut de cosolvent. Plecînd de la aceste date, s-au calculat entalpiile standard de dizolvare, mărimile de transfer corespunzătoare şi entalpiile de solvatare. Cînd entalpiile de dizolvare sînt dificil sau imposibil de măsurat se poate arăta că entalpiile de transfer vor putea fi calculate plecînd de la mărimi de transfer judicios alese, obţinute din măsurători experimentale. În această manieră, s-au determinat entalpiile de transfer ale fenoxidului de potasiu şi ale clorurilor şi bromurilor de anilină şi de piridină în diverse amestecuri. Entalpiile de solventare au fost separate în entalpii de formare a unei cavităţi şi în entalpii de interacţiune. Aceste ultime mărimi au făcut obiectul unei încercări de interpretare în raport cu structurile de solut şi natura amestecurilor hidroorganice.

GILLET, H., Can. J. Chem., 68, nr. 5, mai 1990, p. 655.

T.S.

Efectul substituenţilor asupra solvatocromismului merocianinelor de stilbazoni. S-au determinat spectrele în vizibil ale unei serii de derivaţi de merocianină 4-[(4-oxociclohexa-2,5-dienildienă)etildienă]-1,4-dihidropiridină, în anumiţi solvenţi şi amestecuri de solvenţi. S-a descris efectul solvatocromic al acestor compuşi. Toate merocianinele studiate prezintă un solvatocromism puternic negativ. S-a observat un solvatocromism invers în solvenţii foarte slab polari, în prezenţa coloranţilor polari şi în solvenţii polari pentru coloranţi care conţin substituenţi hidrofobi. S-au atribuit aceste inversiuni ale comportamentului solvatocromic unui fenomen de agregare.

NIEDBALSKA, M., şi GRUDA. I., Can. J. Chem., 68, nr. 5, mai 1990. p. 691.

T.S

Îmbunătăţirea caracteristicilor de dizolvare şi solubilităţii medicamentului alopurinol, via dispersie solidă şi hidrotropie cu etanolamidă acid gentisic. Pentru prepararea unor sisteme solubilizate ale allopurinolului cu ajutorul etanolamidei acid gentisic (EAAG), ce acţionează ca un hidrotrop şi agent de complexare, s-a adoptat metoda solubilităţii sintetice. Rezultatele obţinute au pus în evidenţă că 10% de EAAG au mărit solubilitatea în apă a allopurinolului de 7,7 ori, în timp ce 40% din acelaşi agent a mărit-o de 20,5 ori. Dispersia solidă de o fracţiune de 0,125 mol din medicament cu AEAG a mărit solubilitatea medicamentului în HCl 0,1 N, în timp ce altele au scăzut-o. Amestecul fizic al unei fracţiuni de 0,125 mol din medicament cu EAAG a mărit solubilitatea medicamentului în HCl 0,1 N de 65,8%. Studiile spectroscopice, electrice, în IR şi de cromatografie în strat subţire au pus în evidenţă că EAAG formează complex cu allopurinolul, via legătură de hidrogen, în dispersii solide şi în formă solubilizată. Studiile de disponibilitate în vitro au demonstrat că allopurinolul solubilizat cu EAAG are o capacitate mai mare de difuziune prin barierele lipidice din tractul gastrointestinal în plasmă, comparativ cu medicamentul ca atare, dispersia sa solidă şi amestecul său fizic cu EAAG.

HAMZA, Y. E. şi KATA, M., Pharm. Ind., 52, nr. 3, mart. 1990, p. 363

M.M.

Polimer gonflabil ca modificator al vitezei de dizolvare a carbamazepinei. Pentru modificarea vitezei de dizolvare a carbamazepinei — un medicament antiepileptic caracterizat printr-o foarte redusă solubilitate în apă — s-a utilizat superdezagregantul carboximetilceluloză sodică reticulată, Ac—Di—Sol. Pentru aceasta, s-au preparat trei sisteme diferite de polimer: un amestec fizic şi două sisteme suport, utilizînd o metodă bazată pe evaporarea solventului şi o metodă de sprayere. Testele de dizolvare in vitro au demonstrat că viteza de dizolvare în apă a carbamazepinei din toate sistemele preparate, comparată cu cea a medicamentului pur, întotdeauna creşte, în special în cazul amestecului fizic şi al sistemului suport obţinut cu metoda sprayerii, în timp ce analiza de calorimetrie diferenţială cu baleiaj (CSD), a arătat că nu a avut loc nici o amorfizare a medicamentului. Vitezele de dizolvare în apă ale Ac—Di—Sol, în amestec fizic cu polimer ACD, în sistemul purtător preparat cu ajutorul metodei bazate pe evaporarea solventului şi sistemul purtător preparat prin metoda de sprayere, s-au comparat cu viteza de dizolvare a medicamentului pur. Caracteristicile morfologice ale sistemelor preparate sînt relevate de fotomicrografiile microscopice cu baleiaj de electron. În toate sistemele preparate, întotdeauna s-a constatat o creştere remarcabilă a vitezei de dizolvare a carbamazepinei în prezenţa superdezagregantului, încît carboximetilceluloza sodică reticulată se indică ca un modificator al vitezei de dizolvare a medicamentelelor insolubile în apă.

GÜNCHEDI, P., CONTE, U., şi LA MANNA, A., Boll. Chim. Farm., 129, nr. 1, ian. 1990, p. 17.

M.M.

Stabilitatea fizică şi proprietăţile reologice ale emulsiilor A/U/A ca funcţie de electroliţi. S-a investigat efectul electroliţilor asupra stabilităţii fizice şi a proprietăţilor reologice ale unor probe de U/A şi ale unor emulsii multiple A/U/A în absenţa şi în prezenţa agenţilor de îngroşare. Pentru studiul toleranţei faţă de electroliţi s-a ales emulsia de parafină lichidă multiplă U/A/U preparată cu 5% Arlacel 80 şi 10% Acacia. S-a constatat că efectul electroliţilor asupra stabilităţii fizice şi proprietăţilor reologice ale acestor emulsii a variat dependent de concentraţia de electrolit, valenţa cationilor şi existenţa agenţilor de îngroşare. Astfel, electroliţii în concentraţii mai scăzute s-a constatat că afectează stabilitatea emulsiilor U/A/U în mai mică măsură decît în concentraţii mai mari. Efectul sodiului monovalent şi aluminiului trivalent asupra stabilităţii emulsiei A/U/A a fost mai puţin drastic, comparativ cu emulsiile multiple conţinînd calciu sau magneziu bivalent. Emulsiile simple au tolerat prezenţa electroliţilor mai mult decît cele multiple. În cele mai multe cazuri, prezenţa agenţilor de îngroşare au îmbunătăţit stabilitatea ambelor tipuri de emulsie simplă şi multiplă. Tipul şi concentraţia electroliţilor utilizaţi se pare că sînt cei mai importanţi factori. S-a ajuns la concluzia că centrifugarea, ca un test pentru stabilitate, a dus la rezultate comparabile cu cele obţinute în cazul stocării emulsiilor simple. În cazul emulsiilor multiple nu s-a observat nici o corelare între datele cetrifugării şi îmbătrînire. În general, adăugarea de electroliţi şi de agenţi de îngroşare nu afectează fluxul pseudoplastic al emulsiilor simple.

ABD. ELIBARY, A., NOUR, S. A. şi IBRAHIM, I., Pharm. Ind., 52, nr. 3, mart. 1990, p. 357.

M.M.

Efectul mediului asupra reacţiilor între anioni cu sarcini diferite. Operînd cu diverse concentraţii de metanol, în amestecuri de metanol-apă, s-au studiat reacţiile între ionii hexacianoferat (II) şi peroxodisulfat, hexacianoferat (III) şi sulfit, hexacianoferat (III) şi iodură şi peroxodisulfat şi iodură. S-au analizat rezultatele prin diverse metode: teoria electrostatică, analiza de stare iniţială $\delta\mu^0$ şi stare de tranziţie, descompunerea energiei libere de activare în termeni de entalpie şi entropie şi, în final, corelaţia între reactivitate şi parametrul Y al lui Grunwald Winstein. Cele patru reacţii prezintă comportamente asemănătoare, dar nu pare să existe corelaţie între reactivitate şi sarcina reactivilor. Este posibil ca reactivitatea să fie puternic influenţată de efectul polarităţii solventului asupra proceselor de formare prin ciocnire. Totuşi, nu se poate elimina influenţa solventului asupra procesului de transfer de electroni în interiorul complecşilor de ciocnire.

RODRIGUEZ, A şi BURGOS, F. S., Can. J. Chem., 8, nr. 6, iun. 1990, p. 926.

T.S.

Valorile randamentului radiolitic al apei iradiate cu raze γ în funcţie de temperatură. Au fost evaluate valorile randamentelor radiolitice (g) ale speciile primare formate în radioliza gamma a apei pentru domeniul de temperatură 25—300°C. S-a constatat că, pe întreg domeniu de temperatură studiat, valorile (g) ale electronului hidratat, ale radicalului hidroxil şi ale hidrogenului molecular cresc cu aprox. 50%. Este probabil că valorile g ale produselor secundare, ca peroxidul

de hidrogen şi hidrogenul molecular, cresc de asemenea cu temperatura; totuşi, unele date experimentale sugerează că aceste valori (g) scad uşor cu creşterea temperaturii.

ELLIOT, A. J., CHENIER, M. P. şi OUELLETTE, D. C., Can. J. Chem., 68, nr. 5, mai 1990, p. 712.

T.S.

Monitorizarea procesului de reticulare a unor polimeri termorezistenţi cu ajutorul reflectometriei în domeniul de timp. Reflectometria în domeniu de timp (TDR) este o tehnică dielectrică care permite, în timpi foarte scurţi, să se măsoare împreună constantele ε' şi ε'', adică constanta dielectrică reală şi factorul de pierdere, şi să se descrie dependenţa lor de frecvenţă. Prezentul articol descrie aplicarea TDR la studiul procesului de reticulare a unei răşini epoxidice bifuncţionale (M = 380) cu etilendiamină, la 60°C. Conform metodei, pe un cablu coaxial se trimite un impuls de tensiune şi se măsoară, în funcţie de timp, semnalul reflectat de probă, cu care se termină linia de transmitere. Deoarece elaborarea semnalelor se produce în timp foarte scurt, devine posibilă monitorizarea constantelor ε' şi ε'' în timpul reticulării. O analiză Fourier a semnalelor reflectate a condus la stabirea mărimii acestor constante în funcţie de frecvenţă. Procesul de reticulare a fost urmărit şi cu ajutorul metodei calorimetrice. Datele obţinute prin cele două tehnici au fost foarte apropiate pînă la conversia completă. Se consideră că este primul exemplu de suprapunere totală a unei desfăşurări cinetice obţinute pe cale dielectrică cu cea obţinută cu ajutorul unei tehnici tradiţionale, în cazul de faţă calorimetriea. Se atrage atenţia asupra necesităţii de a selecta în mod corect frecvenţa pentru ca să se minimizeze efecte nedorite, cum ar fi conductibilitatea ionică sau deplasarea timpului de relaxare în cursul reacţiei.

CARROZZINO, S., LEVITA, G., ROLLA, P. şi TOMBARI, E., Ing. Chem. Ital., nr. 3, iul. 1990 (Supl. la Chim. Ind. – Milano – 72, nr. 7, iul. 1990), p. 46.

E.B

Comportarea la adsorbţie a unor ioni de metale pe un gel de octadecilsilice în prezenţă de acetilacetonă. Recent, s-au stabilit diverse metode pentru preconcentrarea unor ioni de metale dizolvaţi în apă folosind gelul de octadecilsilice drept adsorbant. Elementele sînt adsorbite pe gel sub formă de complex cu un ligand. În prezenta lucrare, autorii au studiat comportarea la adsorbţie a 11 ioni de metale – Al (III), Be (II), Cd (II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II) – folosind drept ligand acetilacetona (2,4-pentandiona), iar drept adsorbant gel de dodecilsilice. Urmărind comportarea la adsorbţie a complecşilor respectivi pe gelul de octadecilsilice, dintr-o soluţie apoasă, în funcţie de pH, s-a constatat că această dependenţă corespunde cu cea pentru un sistem de extracţie cu solvent, excepţie făcînd Zn(II), care nu este extras cu benzen. Ionii metalelor sînt adsorbiţi pe gel sub formă de complecşi 1:1 cu acetilacetonă, cu excepţia Al(III), care pare să fie adsorbit sub formă de complex 1:2. După rezultatele obţinute, se consideră că ionii de metal sînt adsorbiţi pe gel sub formă de complecşi cu sarcină, contrar extracţiei cu solvent, în care ei sînt extraşi sub formă de complecşi fără sarcină. Se conclude că, complecşii cu sarcină sînt stabili pe suprafaţa gelului şi că, această suprafaţă poate fi considerată ca o interfaţă corespunzătoare unei interfeţe lichid-lichid. Constantele de adsorbţie sînt mai mari decît constantele de extracţie cu solvent, fenomen atribuit diferenţei de compoziţie dintre complecşii adsorbiţi şi cei extraşi.

KATO, M. şi SHIMOFURUYA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 6, iun. 1990, p. 1 592.

E.B.

Analiza cinetică a imobilizării glucozidazei pe o răşină schimbătoare de ioni. Posibilitatea de includere de substanţe biologic active într-un sistem de reacţii controlate prezintă interes teoretic şi aplicativ în domeniul ingineriei biochimice. În special prin imobilizarea unor enzime pe suporturi solide, poroase, se pot obţine biocatalizatori eterogeni cu înaltă activitate specifică. În prezenta lucrare se raportează rezultatele experimentale referitoare la cinetica de imobilizare a glucozidazei pe o răşină de schimb ionic, la 15°C. S-a folosit, răşina de schimb ionic macroreticulată Amberlite IRA-93 (Carlo Erba), care conţine grupe aminice terţiare într-o matrice formată din copolimer stiren-divinilbenzen. Analiza cinetică a fost efectuată prin confruntarea a două modele fizice diferite: modelul rezistenţelor în serie şi modelul nucleului nereactant care se contractă. Acest din urmă model descrie mai bine rezultatele experimentale, cu o valoare verosimilă pentru difuzivitatea efectivă. Modelele cinetice considerate constituie două schematizări limite ale unei situaţii reale în care enzima este distribuită pe suport cu un profil de concentraţii mai mult sau mai puţin rapid în raport cu timpul caracteristic pentru difuziune şi cu cel al reacţiei de imobilizare. Ele pot fi folosite ca instrumente de previziune pentru proiectarea optimă a unor biocatalizatori pe suport.

ANNESINI, M. C. şi LAVECCHIA, R., Ing. Chem. Ital., nr. 3, iul. 1990 (Supl. la Chim. Ind. – Milano –, 72, nr. 7, iul. 1990), p. 36.

E.B.

Materiale cărbunoase pe bază de poliacrilonitril pirolizat pentru catozi de celule cu combustie cu electroliţi cu acid sulfuric. Drept electrocatalizatori pentru catozi de celule cu combustie (electrozi de oxigen sau de aer) pot fi folosiţi N_4-Chelaţi. Sînt descrişi în special N_4-chelaţi de ftalocianine, porfirine şi tetraazaanulene ale unor metale de tranziţie (de ex. cobalt sau fier), ale căror stabilitate şi acţiune electrocatalitică au fost îmbunătăţite printr-un tratament termic la 600–1 000°C, în curent de gaz inert. Se consideră că activitatea se datorează prezenţei azotului în coordinaţie cu ionul de metal sau carbonul modificat. Se constată un paralelism între acţiunea de catalază (descompunerea H_2O_2 rezultat eventual ca produs intermediar la reacţia electrochimică) şi acţiunea electrocatalitică. În lucrarea prezentată, în locul N_4-chelaţilor, sintetizaţi cu greutate, ca sursă de azot este folosit poliacrilonitrilul pirolizat pe un suport de material cărbunos – carbonul P33 sau Black Pearls (CABOT) – impregnat cu un compus de cobalt (soluţii de azotat de cobalt). S-a lucrat cu electroliţi de acid sulfuric 2,25M (conţinutul de peroxid de hidrogen – 40 mmol/l). S-a constatat că descompunerea peroxidului de hidrogen pe aceşti catalizatori şi proprietăţile electrocatalitice ale electrozilor sînt influenţate de parametrii procesului de piroliză şi de conţinutul de metal din suport. Concordanţa observată între rezultatele electrochimice şi cele obţinute la cataliza descompunerii eterogene a peroxidului de hidrogen ilustrează relaţia dintre proprietăţile electrocatalitice şi cele catalitice ale materialelor din care sînt confecţionaţi catozii. Pentru comparaţie, au fost efectuate testări cu suporturi formate din materiale cărbunoase impregnate cu săruri de fier. Produsele obţinute sub acţiunea conţinutului de fier din suport au acţiune puternic catalitică asupra descompunerii peroxidului de hidrogen, dar numai o slabă acţiune electrocatalitică la reducerea catodică a oxigenului. Se presupune că fierul prezent în materialul cărbunos este fixat la suprafaţă, în timpul pirolizei, prin interacţiune cu poliacrilonitrilul de pe suprafaţă. O asemenea interacţiune este mai puternică cu ioni de cobalt decît cu ioni de fier.

U. DOK HI, OHMS, D., FRANKE, R. şi WIESENER, K., Chem. Tech., 42, nr. 7, iul. 1990, p. 294.

E.B.

Un studiu de chemoluminescenţă asupra cineticii reacţiilor Cr(III) cu liganzi carboxilaţi: acizii oxalic, salicilic şi humic. Făcînd apel la analize de chemiluminescenţă ale Cr(III) nereacţionat se poate urmări evoluţia reacţiei Cr(III) cu liganzi carboxilaţi, care pot forma chelaţi la concentraţii slabe de liganzi de tipul celor care există în apele naturale. S-a utilizat această tehnică pentru măsurarea cineticii de reacţie a Cr(III) cu acizii oxalic, salicilic şi humic în domenii de concentraţie mult mai mari decît cele raportate anterior. Variaţia pH-ului şi a concentraţiilor de ligand dă posibilitatea determinării vitezelor de reacţie pe trei căi, cu dependenţe de pH diferite. Amplitudinea constantelor de viteză ale reacţiilor Cr(III) cu liganzi anorganici (Cl^-, SCN^-) şi carboxilici permit înţelegerea căilor de reacţie ale ligandului acid humic, care este important din punctul de vedere al mediului înconjurător.

HUIZENGA, D. L. şi PATTERSON, H. H., Can J. Chem., 68, nr. 6, iun. 1990, p. 881.

T.S.

Combustia etanului la temperaturi joase. S-a studiat procesul combustiei etanului la temperaturi joase, într-un reactor de cuarţ cu amestecare, în scopul elucidării unor aspecte ale mecanismului cinetic care guvernează procesul de oxidare, în special în domeniul valorilor negative ale coeficientului temperaturii din viteza de reacţie ($T = 780$ K). Rezultatele experimetale indică existenţa a două principale submecanisme posibile. Primul este guvernat de reacţii de ramificare de catenă a formaldehidei, iar cel de-al doilea, bazat pe reacţii care implică etena. La temperaturi mai ridicate prevalează mecanismul formaldehidei.

LIGMOLA, P. G., Riv. dei Comb. **44**, nr. 4, apr. 1990, p. 101.

T. S.

Cinetica metanolizei uleiului de floarea soarelui catalizate de alcalii. S-a investigat cinetica metanolizei uleiului de floarea soarelui catalizate de KOH. Periodic s-a determinat conţinutul trigliceridelor, al esterilor metilici rezultaţi, ca şi al digliceridelor şi monogliceridelor în amestecul de reacţie în condiţiile unor raporturi molare metanol/ulei de floarea soarelui = 3:1 şi 3,3:1. La raportul molar 3:1, în primele minute cinetica apare ca fiind corespunzătoare unei reacţii de ordinul doi dar apoi viteza de reacţie scade rapid datorită formării glicerinei ca a doua fază, ceea ce duce la pierderi de metanol şi de catalizator. Se descrie influenţa temperaturii, cantităţii şi felului catalizatorului şi a naturii uleiului folosit la hidroliză asupra formării esterilor metilici rezultată din serii repetate de experienţe.

MITTELBACH, M. şi TRATHNIGG, B., Fat Sci. Technol., **92**, nr. 4 apr. 1990, p. 145.

I. A.

Mecanismul de formare a unor complecşi între DMSO şi atomi de halogen. I. Studii de radioliză cu pulsuri. Într-o lucrare anterioară, autorii au arătat că iradierea dimetilsulfoxidului (DMSO) în tetraclorură de carbon conduce la formarea unor specii tranzitorii care au o bandă de absorbţie la 400 nm. Studii spectroscopice asupra DMSO iradiat în alte hidrocarburi halogenate indică formarea unor complecşi DMSO-Cl în hidrocarburi clorurate şi DMSO–Br în $CBrCl_3$. Studii cinetice asupra acestor specii tranzitorii au arătat că viteza de formare a acestora depinde de concentraţia de DMSO şi nu de dozele absorbite. Prezentul studiu se referă la cinetica şi mecanismul de formare a complecşilor DMSO – atom de halogen produşi prin radioliza cu pulsuri a CCl_4 şi CBr_4 în DMSO şi DMSO în hidrocarburi halogenate. Pentru a înţelege rolul ionilor Cl^- la formarea complecşilor, halogenuri alcaline, ca KCl, au fost dizolvate şi iradiate cu pulsuri în DMSO. Radioliza cu pulsuri a sistemului DMSO/CCl_4 şi halogenuri alcaline în DMSO au reliefat trei căi diferite de formare a complecşilor DMSO – atom de halogen, funcţie de componentul soluţiei. În cazul amestecurilor DMSO/CCl_4, banda de absorbţie la 400 nm a fost observată la oricare compoziţie. În soluţii de CCl_4, complexul este format prin reacţia dintre atomul de clor cu DMSO. În soluţii de DMSO, reacţia dominantă este cea dintre cationii proveniţi din radicalul de DMSO şi anionii Cl^-, contribuţia excitării directe a perechilor asociate stării fundamentale DMSO–CCl_4 devine mai importantă pe măsură ce creşte concentraţia de CCl_4. Studiindu-se formarea complecşilor DMSO–Cl în CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 şi 1,2-DCE (dicloretan), s-a constatat că pe cînd randamentul în DMSO–Cl creşte rapid la creşterea concentraţiei de CCl_4, randamentele în complex cresc lent în celelalte hidrocarburi clorurate. Aceasta diferenţă indică existenţa unor reacţii competitive pentru atomii de clor, cum ar fi, de ex. extragerea de hidrogen din hidrocarburi halogenate.

SUMIYOSHI, T., şi KATAYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 5, mai 1990, p. 1293.

E. B.

Prepararea PPS. Un studiu cinetic şi influenţa apei asupra polimerizării. Poli(sulfura de *p*-fenilen) (PPS), un material plastic potenţial, se prepară industrial după metoda Phillips, care constă din reacţia dintre *p*-diclorbenzen (1) şi sulfură de sodiu. Mecanismul acestei reacţii este, însă, ambiguu. Cu sugerarea unui mecanism plauzibil pentru această reacţie şi stabilirea unor parametri, cinetici se ocupă studiul autorilor. Ei au stabilit că reacţia de iniţiere este de ordinul unu în raport cu fiecare din cei doi reactanţi. Cînd sulfura de sodiu este solidă, reacţia la suprafaţa solidului poate fi neglijabilă. Desfăşurarea în timp a concentraţiei lui 1 şi a dimerului său, 2, este explicată în mod simplificat printr-un model cinetic în opt etape, pentru stadiul iniţial de polimerizare. În acest scop s-au adoptat o serie de criterii: fiecare reacţie este de ordinul unu în raport cu fiecare reactant; nu depind de n constantele de viteză pentru formarea tiolatului cu $n > 2$, pentru cuplarea tiolaţilor ($n > 1$) cu 1, pentru cuplarea tiolaţilor ($n > 1$) cu dimerul *2*, pentru cuplarea tiolaţilor ($n > 1$) cu polimeri ($n > 2$). Pe baza constantelor de viteză estimate, desfăşurarea în timp a concentraţiilor de monomer (1), de tiolat (*5*), de dimer (*2*) şi de trimer (*3*) au fost calculate pentru diverse concentraţii iniţiale ale reactanţilor şi comparate cu cele observate: s-a constatat o bună concordanţă, mai ales pentru etapa iniţială de polimerizare. În etapa următoare, însă, se constată o discrepanţă între valorile calculate şi cele observate, atribuite unei prea mari simplificări a criteriilor adoptate pentru stabilirea mecanismului de reacţie. S-a constatat că creşterea raportului între concentraţiile de reactanţi, $[Na_2S]/[1]$, cauzează o creştere atît a randamentului în polimer cît şi a gradului de polimerizare. Prezenţa apei intensifică viteza de polimerizare şi măreşte randamentul în polimer, gradul cel mai mare de polimerizare fiind atins la un raport apă/1 aproape echimolecular.

ITO, M. M., ONDA, M., ONA, S. şi INOUI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn. **63**, nr. 5, mai 1990, p. 1484.

E. B

Mecanismul de formare a unor complecşi între DMSO şi atomi de halogen. II. Studii de fotoliză cu laser. Recent s-a constatat că radioliza cu pulsuri aplicată la DMSO (= dimetilsulfoxid) în CCl_4 şi CCl_4 în DMSO conduce la formarea unui complex tranzitoriu DMSO–Cl cu un maxim de absorbţie la 400 nm. Studii de cinetică şi spectroscopie în CCl_4 şi alte hidrocarburi clururate au indicat că mecanismul de formare a complecşilor DMSO–Cl decurge exclusiv prin intermediul reacţiei atomilor de clor cu DMSO, constanta de viteza a acestei reacţii bimoleculare fiind estimată a fi $(7{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^8$ $mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$. Experimentările efectuate cu fotoliză cu laser prezentate în articolul de faţă au permis explicarea formării complexului DMSO–Cl în soluţii mixte DMSO–CCl_4 prin fotoexcitarea directă a perechii DMSO/CCl_4 asociate în stare fundamentală şi nu prin reacţia dintre DMSO şi CCl_4 excitaţi. La tragerea acestei concluzii au contribuit date spectroscopice şi cunoaşterea proprietăţilor fizice macroscopice ale soluţiilor binare de DMSO şi CCl_4.

SUMIYOSHI, T., WATANABE, K., SYOGEN, S., KAWASAKI, M. şi KATAYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 6, iun. 1990, p. 1584.

E.B.

Cataliza eterogenă şi chimia fină. Chimia fină nu este exclusiv chimia unor structuri moleculare extrem de complexe. Ea este, dimpotrivă, chimia unor reacţii destul de uşoare sau a construcţiei unor molecule cu configuraţie particulară sau care conţin grupe funcţionale determinate, în număr sau poziţie neuzuale. Asemenea molecule pot fi utile putînd constitui intermediari-cheie la prepararea unor substanţe ale căror caracteristici le fac deosebit de preţuite, chiar în cantităţi relativ modeste. În acest context, cataliza eterogenă poate avea o funcţiune extrem de semnificativă – mai ales atunci cînd metodele obişnuite ale sintezei organice se dovedesc puţin eficiente şi cu selectivitate redusă – contribuind, între altele, la reducerea preţurilor de cost, simplificarea unor procese, eliminarea unor produse secundare etc. Se poate constata, însă, mari lacune în cunoaşterea diferitor aspecte,

ceea ce conduce la obstacolarea şi întîrzierea aplicării pe scară mai largă a catalizei eterogene în chimia fină. Actualmente, cantitatea totală de catalizatori eterogeni folosiţi în chimia fină reprezintă cca 3% din totalul de catalizatori produşi. În articol se discută ca aspecte legate de aplicarea catalizei eterogene în chimia fină: folosirea unor catalizatori multifuncţionali, rolul la valorificarea unor resurse reutilizabile (cum sînt tratamentele de uleiuri şi grăsimi), sinteze şi transformări catalitice ale unor molecule complexe etc. Ca probleme tipice şi posibile linii de dezvoltare a catalizei eterogene în chimia fină se discută unele procese specifice, transferul de cunoştinţe de cataliză omogenă la cataliză eterogenă, caracterizarea catalizatorilor eterogeni din punctul de vedere al naturii, structurii şi condiţiilor suprafeţei catalitice etc. Discuţiile sînt bazate pe multiple exemple, dintre care multe se referă la cercetările autorului.

FORNI, L., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 6, iun. 1990, p. 521.

E.B.

Imobilizarea covalentă a particulelor ultrafine de platină pe un suport din polimer reticulat şi aplicarea în cataliză. Au fost preparate particule ultrafine de platină, sub formă de dispersie apoase stabile, printr-o metodă de fotoreducere, în prezenţa unor polimeri protectori. S-a ales un polimer protector care conţine resturi de acrilat de metil, anume copolimerul poli(acrilat de metil —ω N-vinil-2-pirolidonă). Particulele ultrafine de platină, protejate de polimer, au fost imobilizate pe un suport din polimer reticulat care are grupe amino. Drept suport a fost folosit un gel de 2-aminoetil-poliacrilamidă. Se consideră că imobilizarea este realizată prin formarea unor legături amidice din aminoliza resturilor de ester din polimerul protector, atacate de grupele amino din suport, în domeniul de *p*H în care grupa amino reţine nucleofilicitatea sa. Mecanismul imobilizării a fost investigat cu ajutorul unei reacţii-model folosind drept polimer protector un polimer cu resturi de acrilat de *p*-nitrofenol, anume copolimerul poli(acrilat de *p*-nitrofenol —ω-N-vinil-2-pirolidonă). Catalizatorul imobilizat manifestă înaltă activitate pentru hidrogenarea olefinelor şi selectivităţi specifice pentru substrat atribuite interacţiunilor hidrofilice-hidrofobice între olefine şi suport. Imobilizarea particulelor de metal este stabilă, iar catalizatorul imobilizat este durabil la recuperarea şi folosire repetată, fără pierdere semnificativă de activitate.

OHTAKI, M., M., TOSHIMA, N., KOMIYAMA, M. şi HIRAI, H., Bull Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 5, mai 1990, p. 1 433.

E. B.

Catalizatori de hidrogenare industriali: nichel Raney. Nichelul Raney (NR), unul dintre cei mai importanţi catalizatori de hidrogenare, are o însemnătate economică ce nu se corelează cu ponderea relativ scăzută în costurile materiale ale produselor la a căror obţinere ia parte. Acest lucru se bazează pe efectul economic deosebit realizat prin folosirea catalizatorilor datorită accelerării proceselor chimice şi măririi selectivităţii acestora, ceea ce duce la mărirea productivităţii, micşorarea consumurilor materiale şi de energie. După un scurt istoric al elaborării şi folosirii catalizatorilor scheletici, în lucrare se dau metodele de preparare şi folosire ale acestora. Se dau caracteristicile aliajelor folosite la obţinerea NR, studiul suprafeţelor diferitelor tipuri de aliaje şi se discută diferenţe dintre aceste aliaje. În continuare se amintesc metodele de obţinere a catalizatorilor din aliaje, un accent deosebit fiind pus pe o metodă originală elaborată de autori. Următorul paragraf tratează proprietăţile catalizatorilor, şi anume structura şi compoziţia lor chimică. În continuare se redau în mod succint o serie de rezultate referitoare la studiul fizico-chimic al sistemelor metal-hidrogen. În final se prezintă pe scurt date privind producţia de NR în S.U.A., Europa şi, în mod special, în Ungaria.

PETRÓ, J., BÉKASSY, S., HEISZMAN, J. MATHÉ, T. şi TUNGLER, A. Magy. Kém. Lapja, 45, nr. 2, febr. 1990. p. 73.

I. A.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea izobutenei în fracţiunile C_4 cu ajutorul cromatografiei de gaze. Dintre fracţiunile provenite de la piroliza benzinelor, fracţiunea C_4 are deosebită importanţă aplicativă. Pentru caracterizarea acestei fracţiuni este necesară o analitică specială. Această fracţiune este supusă unei cromatografii de gaze cu folosirea unor lichide de separare selectivă. Pe o coloană de separare preparată cu o fază lichidă are loc separarea hidrocarburilor C_4, pînă la perechea izobutenă şi 1-butenă. Urmează separarea prin cromatografie de gaze şi determinarea cantitativă a acestor două componente. Metoda prezintă unele dezavantaje ceea ce o face neadecvată pentru analize în serie. În articol se descrie o metodă de analiză cromatografică de gaze pentru determinarea izobutenei în fracţiunea C_4. Se lucrează cu o coloană de separare cu site moleculare de tip 5A, cu temperatură programată. La temperatura de pornire de 403 K, după 1 min, eluează izobutena, iar la 503 K analiza este terminată după 30 min. Sînt indicate condiţiile de lucru ale cromatografiei şi timpii de eluţie a componentelor fracţiunii. Metoda poate fi aplicată pentru cantităţi în domeniul micro şi macro. Erorile relative au fost pentru: 200—2000 vpm (1 vpm = 10^{-4}% vol.) — —2%; 0,2—1% (vol.) — 10%; 1,0—5% (vol.) — 5%. Prin folosirea sitei moleculare 5A s-a simplificat mult realizarea umpluturii coloanei de separare. Durata de viaţă a acestor coloane este mai mare decît cea a umpluturilor de coloană cu o fază lichidă. Alt avantaj este înlăturarea separată a izobutenei.

KRUG, H. şi STÜRTZ, H., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 8, aug. 1990, p. 348

E.B.

Analiza prin injectare în flux, de mare viteză, a unor oxidanţi în soluţie apoasă bazată pe reacţia cu un leucocolorant generat „on-line". Analiza prin injecţie în flux (Flow Injection Analysis, FIA) a dobîndit aplicare crescîndă la automatizarea procedeelor analitice pe cale umedă. În comparaţie cu alte metode, ea scurtează duratele de analize şi raţionalizează lucrul în laborator, cu o concomitentă îmbunătăţire semnificativă a reproductibilităţii. O dezvoltare puternică se poate observa la supravegherea continuă, respectiv cvasicontinuă, şi la dirijarea proceselor (analitica proceselor). Datorită multitudinii de configuraţii constructive şi a spectrului larg de posibilităţi de detectare, sistemele FIA pot fi adaptate diferitelor situaţii. În articol se demonstrează variabilitatea FIA prin generarea fotochimică a unui reactiv nestabil integrat în sistemul FIA. Reducătorul, rezultat în statu nascendi, reacţionează imediat cu oxidantul injectat cu formarea unui colorant cu un mare coeficient de extincţie molar. Drept agent cromogen pentru determinarea diferiţilor oxidanţi în condiţii FIA a fost aleasă o leucobază. Ca substrat a fost folosit colorantul tionină după Ehrlich (violetul Lanth), foarte asemănător ca structură cu albastrul de metilen. Printr-o reacţie fotochimică, colorantul este redus la forma leuco, care este apoi oxidat la colorantul iniţial de către un oxidant, în condiţiile FIA. Sînt prezentate rezultatele obţinute la determinări de ioni cromat, vanadat, hexacianoferat (II), peroxodisulfat şi fier (III). S-a constatat că peroxodisulfatul poate fi determinat chiar în prezenţa unui exces de 150 ori peroxid de hidrogen sau de 25 ori perborat. Limitele de identificare se situează la 10^{-6} mol . l^{-1}. Metoda propusă se caracterizează şi prin mare rapiditate la efectuarea analizelor 180 probe/oră).

MÜLLER, H. şi HANSEN, E. H., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 7, iul. 1990, p. 304.

EB.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza şi caracterizarea complexului de 18-molibdopirofosfat. A fost sintetizat un complex de molibdopirofosfat cu compoziţia Mo/P_2O_7 = 18 : 1, de culoare galbenă, din soluţii 0,05 M Mo(VI)/5·10^{-3}M pirofosfat/0,1—0,7 M HCl/60% (v/v) CH_3CN, la temperatură normală, sub forma unor săruri de tetraalchilamoniu, R_4N^+, unde R = nC_4H_9 şi

C_2H_5. Una din cele mai importante caracteristici ale complexului galben este electroreducerea lui la specii albastre. În 95% (v/v) CH_3CN – apă conținînd 0,1 M $HClO_4$ reducerea se efectuează în patru etape conducînd la specii cu valență mixtă, transferul de doi electroni fiind reversibil. Complecșii în stare oxidată, de culoare galbenă, și în stare redusă, de culoare albastră, au fost caracterizați prin măsurători în UV-vizibil, măsurători voltametrice, precum și prin măsurători spectroscopice în IR. Sînt elucidate condițiile de formare a 18-molibdopirofosfatului în sistemul Mo(VI)/HCl/CH_3CN. Investigîndu-se efectele naturii și concentrațiilor solvenților organici în soluții (acetonitril, acetonă, etanol și 1,4-dioxan), s-a constatat că favorabil pentru formarea molibdopirofosfatului este acetonitrilul, în concentrații mai mari.

HIMENO, S., SAITO, A. și HORI, T. Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 6, iun. 1990, p. 1602.

E.B.

Sinteza și proprietățile de schimb ionic ale stanosilicatului de sodiu: un schimbător de ioni anorganic selectiv pentru argint. Se prezintă sinteza, compoziția chimică și stabilitățile chimice și termice, precum și proprietățile de schimb ionic ale stanosilicatului de sodiu, un analog al zeoliților. Sinteza a fost realizată din metasilicat de sodiu și stanat de sodiu, prin amestecarea soluțiilor 0,1 M ale compușilor, în raport volumic de 1:1. După operații de spălare, uscare și mărunțire rezultă în final un material sub formă de granule, foarte stabil la temperaturi ridicate. Pe baza compoziției chimice și a analizei în IR s-a stabilit formula $Na_x(SnO_2)_y(SiO_2)_y \cdot zH_2O$. Raporturile de distribuție pentru diferiți ioni de metale au relevat că schimbătorul de ioni este specific pentru Ag^+ capacitatea lui de schimb ionic este 2,25 mval g^{-1}. Valorile K_d pentru alți ioni de metale sînt mai mari pentru stanosilicatul de sodiu decît cele pentru silicat de staniu. A fost studiată utilitatea materialului pentru separarea Ag^+ de alți ioni de metale (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}) precum și recuperarea lui din soluții diluate, cum ar fi cele de azotat de argint.

RAWAL, J. P. și ANSARI, A. A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 5, mai, 1990, p. 1521.

E. B.

CHIMIE ORGANICĂ

Peroxocomplecși de metale tranziționale ca oxidanți ai unor substraturi organice: cîteva exemple de selectivitate. Exemplele citate în prezenta lucrare fac parte din studiul efectuat în ultimii ani de către autori asupra chimiei de oxidare a unor peroxocomplecși organici. Această specie de compuși, și în special peroxocomplecșii de metale tranziționale ca Ti, V, Mo și W, folosiți mai frecvent drept oxidanți ai unor substraturi organice, sînt obținuți în general prin adiția peroxidului de oxigen sau a unor hidroperoxizi alchilici la derivați adecvați ai metalelor citate, la cel mai înalt grad de oxidare. Se deosebesc complecși de tip „side-on" și de tip „end-on". Implicați drept oxidanți ai unor substraturi organice, peroxocomplecșii metalelor tranziționale pot acționa în procese catalitice fie în soluție omogenă, fie în sistem bifazic. La oxidarea tioeterilor la sulfone, peroxocomplecșii metalelor menționate permit obținerea de mari randamente în produse de reacție, precum și evitarea unor oxidări ulterioare la sulfone, de multe ori inevitabilă la folosirea altor oxidanți. În cazul tioeterilor prochiriali cu rol de substraturi, peroxocomplecșii de titan, în prezență de (+)– sau (–)-dietiltartrat, permit obținerea de sulfoxizi, cu mari randamente optice, cu valori ale excesului enantiomeric de sulfoxid peste 98%. Sistemul reprezintă o modificare a reactantului Sharpless folosit la epoxidarea asimetrică a alcoolilor alilici. Aplicarea metodei de oxidare la o serie de [1,1'-bifenilen]-ditioeteri permite obținerea directă a unei noi clase de molecule optic active care pot fi folosite ca auxiliari chiriali. Peroxocomplecșii anionici de Mo avînd drept ligand acidul picolinic sau acidul picolinico-N-oxid manifestă eficacitate față de funcțiunea alcoolică, primară sau secundară, la oxidarea acesteia la funcțiunea carbonilică corespunzătoare, precum și o netă selectivitate la o asemenea transformare în molecule care conțin alte grupe fie oxidabile fie puțin rezistente la condiții de reacții ce implică oxidanți de altă natură. Pe baza datelor disponibile se conclude că peroxocomplecșii metalici, și în special cei implicați în procese catalitice, reprezintă o alternativă valabilă față de oxidanții tradiționali ai substraturilor organice, cum sînt unii derivați de crom sau de mangan. Ei sînt caracterizați printr-o accentuată versaltiitate obținută în urma unor minore variații ale condițiilor de reacție sau ale naturii ligandului.

CAMPESTRINI, S., CONTE, V., DI FURIA, F., LICINI, G. și MODENA, G., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 5, mai 1990, p. 408.

E. B.

Oxidări selective ale substraturilor organice cu hidroperoxizi, catalizate de metale tranziționale din grupa a VIII-a. Sînt discutate posibilitățile prin care un hidroperoxid, ROOH (R = H, alchil) poate fi activat cu ajutorul unui metal tranzițional, accentuîndu-se folosirea în acest scop a metalelor din grupa VIII-a, în special Pt și Pd. În continuare este examinată epoxidarea asimetrică. Studiile cinetice efectuate asupra epoxidării olefinelor catalizată de Pt(II), în vederea stabilirii mecanismului reacției, au reliefat două aspecte importante: echilibrul foarte favorabil de formare a PtOOH, ceea ce permite folosirea drept oxidant a H_2O_2 comercial; etapa determinantă de viteză sugerează că sistemul poate fi considerat ca un exemplu real de catalizator bifuncțional. Observațiile au condus la dezvoltarea unor sisteme bimetalice, atît eterogene, cît și omogene, prin aceasta înțelegîndu-se situația cînd catalizatorul se comportă independent față de fiecare reactant, conducînd la activarea separată a substraturilor care intervin, pe centrele metalice individuale. Analogiile acestor sisteme cu bine-cunoscuta chimie a complecșilor de metal-dioxigen, cum este complexul $(PPh_3)_2(PtO_2)$, a constituit baza unor noi reacții catalitice cu peroxid de hidrogen, mai ales oxidarea olefinelor, oxidarea oxidului de carbon, oxidarea Baeyer-Villiger a cetonelor și hidroxilarea aromaticelor. Inversiunea rolului de electrofil și de nucleofil, observată la oxidările cu hidroperoxizi catalizate cu metale din grupa a VIII-a, în comparație cu metalele tranziționale mai tradiționale, permit oxidările unor substraturi „rezistente" pe cale heterolitică, selectivă.

STRUKUL, G., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 5, mai 1990, p. 421.

E. B.

Reacții Diels-Alder intramoleculare enantioselective ale unor triene sintetizate din monozaharide. Pornind de la 2, 3, 4-tri-*o*-benzil-D-xiloză care a fost transformată succesiv în ditioacetal, aldehidă (în poziția 5) și, prin reacție Wittig urmată de detiolare, în derivatul octa-5,7-dien-1-alului (I), printr-o înnoită reacție Wittig, a rezultat 5, 6, 7-tribenziloxi-nona-1,6,8 triena. Prin încălzirea acesteia la 160°C timp de 2 ore rezultă prin reacția intramoleculară Diels-Alder un singur stereoizomer al unui derivat hexahidroindenic [(1R, 2R, 3S, 3aR, 7aS)-1,2,3,-tribenziloxi-2,3, 3a, 4, 5, 7a-hexahidroinden]. Din oxima I a rezultat în mod analog 1S, 6S, 7R, 8S, 9S)-7,8,9-tribenziloxi-2-metoxi-2-azabiciclo-[4 3 0]-non-4-ena al cărei schelet apare în unele antibiotice. Pornind de la D-glucoză, s-au obținut prin metode asemănătoare derivații 1,8,10-trienici a căror reacție intramoleculară Diels-Alder duce de asemenea la un singur produs biciclic. Enantioselectivitatea totală a acestor reacții este explicată de autori prin fixarea conformației catenei ce leagă legăturile multiple, datorită substituenților fixați de această catenă.

HERCEGH, P., ZSÉLY, M., BATTA, GY., DINYA, Z., BOGNAR, R. SZILAGYI, L. și BAJZA, I., Magy. Kém. Folyoirat, 96, nr. 1, ian. 1990, p. 20.

I. A.

Sinteza și evaluarea antifungică a unor indoli 3-fenil-2.5 disubstituiți, derivați de la noii etil-2benzil-2-[N-(aril)hidrazon] etanoați. S-a studiat reacția etil-α-benzil-α-acetil-etanoatului (EBAE), ca un compus alifatic C–H activ, cu săruri de diazoniu ale

acidului *p*-aminobenzoic, sulfanilamidă şi, respectiv, N,N-dimetilsulfanilamidă. Prin reacţie au rezultat substanţele 1—3, etil-2-benzil-2-[N-(aril)hidrazon] etanoaţii. Sinteza substanţelor denumite indoli 3-fenil-2,5-disubstituit (*4—6*) s-a efectuat utilizînd reacţia de închidere a unui ciclu indolic acid (sinteza Fischer), pornind de la substanţele *1—3*. Deoarece numai compusul *5* s-a constatat că are un potenţial mare antifungic, s-au preparat, de asemenea, derivaţii săi, care însă au fost inactivi. Structura compuşilor, obţinuţi, *1—10*, s-a elucidat prin analiză elementară şi datele obţinute prin spectrul de masă şi spectrul RMN.

Die Pharmazie, nr. 5, mai, 1990, p. 346.

M. M.

Sinteza acizilor 2-,4-şi 5-benzoil pirol-3-acetic şi studiul efectelor lor, in vitro. S-au sintetizat acizii benzoil-pirol-3-acetic *2a-4a* avînd în vedere interesul biologic al analogilor acizilor pirol-1- şi pirol-2-acetic. Prin benzoilarea electrofilă a pirol-2-acetatului de etil *(1)* s-au obţinut amestecuri de izomeri (*2—4*) trisubstituiţi la atomii de carbon ai ciclului pirolic, în proporţii care au variat în funcţie de condiţiile de utilizare. Mărimea substituţiei a depins de tipul şi raportul de catalizator acid Lewis, utilizat. Procedeele experimentale s-au dezvoltat pentru formarea preferenţială a fiecăruia dintre izomeri, în cantităţi de uz sintetic, obţinute prin folosirea unui exces de clorură de aluminiu. Implicarea compuşilor sintetizaţi în intermediarii de oxigen activ s-a testat in vitro, examinîndu-se efectul lor asupra peroxidării lipidice, utilizîndu-se microsomi hepatici, biologic inactivaţi. Acidul pirol-3-acetic *(1 a)* şi esterul său etilic *(1)* sînt disponibili, cu bun randament, cu ajutorul azotatului de taliu (III), care a promovat rearanjarea 3-acetil-1-(fenilsulfonil)pirolului sau prin hidrogenoliza cu Nickel cu W-7 Raney a pirol-3-glioxalatului de etil. Ultima cale a fost, de asemenea, simplificată prin utilizarea unei hidrogenolize de tip transfer catalitic de hidrogen.

DEMOPOULOS, V. J., REKKA, E. şi RETSAS, S., Pharmazie, nr. 6, 1990, p. 401.

M. M.

Reducerea selectivă a grupărilor carbonil mai puţin reactive, în prezenţa diboranului şi a disulfitului de sodiu pe silicagel. În cazul în care un amestec de diverse grupări carbonil, care pot fi reduse, este supus acţiunii diboranului depus pe silicagel, este posibil să fie reduse numai grupările carbonil mai puţin reactive, formîndu-se în prealabil un aduct bisulfitic cu grupările carbonil cele mai reactive. De exemplu, 4-acetilbenzaldehida poate fi transformată în 4-(1-hidroxietil)benzaldehidă, cu 93% selectivitate; într-un amestec 4-fenilacetofenonă şi 4-fenilbenzaldehidă, se formează, preferenţial, bifeniletanolul, cu un randament de 95%, în timp ce randamentul de alcool 4-fenilbenzaldehidic nu este decît 16%. Silicagelul şi bisulfitul de sodiu sînt ambele esenţiale pentru a realiza această reacţie selectivă. Aldehidele alifatice şi aromatice şi, de asemenea, ciclohexanonele pot fi protejate selectiv prin această metodă.

CHIHARA, T. şi WAKABAYASI, T., Can. J. Chem., 68, nr. 5, mai 1990 p. 720.

T.S.

Adiţie de tip Grignard a unor unităţi de alil la aldehide folosind bismut şi o sare de bismut. Dintre elementele grupei 5B, bismutul metalic este mai ieftin şi mai puţin toxic decît antimoniul sau arsenul şi se poate aştepta să aibă un anumit rol în sinteze organice datorită caracterului său metalic pronunţat. Pînă în prezent, însă, sinteze organice, în special cele de formare a unei legături carbon-carbon, folosind bismut sau compuşi de bismut sînt prea puţin studiate. Autorii discută primul exemplu de formare a unei legături carbon-carbon printr-o reacţie cu bismut, respectiv bismut metalic, clorură de bismut (III)-zinc metalic, clorură de bismut(III)-fier metalic şi clorură de bismut (III)-aluminiu metalic ca mediatori ai alilării unor aldehide cu halogenuri de alil care conduce la alcoolii homoalilici corespunzători. S-a constatat că aceste reacţii decurg cu bune randamente şi cu mare chimio- regio- şi stereoselectivitate. Sînt descrise cinci reacţii de alilare a unor aldehide. S-a constatat de asemenea că halogenuri de alil pot reacţiona cu aldehide, la temperatura camerii, folosind $BiCl_3$—Al(O), conducînd la alcoolii homoalilici aşteptaţi, cu bune randamente.

WADA, M., OHKI, H. şi AKIBA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 6, iun. 1990, p. 1 738.

E.B.

Reacţia reactanţilor Wittig cu seleniu. Formarea de selenoaldehide. Ylidele de fosfoniu (1) sînt reactanţi Wittig foarte stabili. Recent, autorii au stabilit că aceşti reactanţi pot reacţiona cu episulfuri sau sulf elementar conducînd la fumaraţi sau maleaţi de dialchil, cu bune randamente, intermediarii reacţiilor fiind tioaldehide. Aceste observaţii au condus la investigarea posibilităţii de formare a unor compuşi selenocarbonilici prin reacţia dintre seleniu şi 1. Selenoaldehidele sînt compuşi interesanţi datorită reactivităţii lor anormale. Ele pot reacţiona cu alţi reactanţi Wittig formînd olefine dimere, cu bune randamente. De asemenea, pot reacţiona cu diene formînd aducţii corespunzători. Selenoaldehidele obţinute prin retro-reacţia Diels-Alder pot reacţiona cu reactanţi Wittig conducînd la olefine. Se conclude că selenoaldehidele conţinînd o varietate de funcţionalităţi pot fi preparate cu uşurinţă şi pot participa cu bună eficienţă în reacţii de cicloadiţie.

OKUMA, K., KOMIYA, Y., KANEKO, I., TACHIBANA, Y., IWATA, E. şi OHTA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 6, iun. 1990, p. 1 653.

E.B.

Epoxidarea alchenelor C_5—C_{10} cu peroxid de hidrogen catalizată de compuşi de Mo în solvenţi bifazici. Atenţia autorilor a fost îndreptată asupra epoxidării catalitice a unor alchene terminale şi alchene interne, folosind drept oxidant peroxid de hidrogen 60%, iar drept catalizator un compus cu molibden. Au fost testate ca alchene terminale: 1-heptena, 1-decena, stirenul, α-metilstirenul şi clorura de alil, iar ca alchene interne α-pinenul, ciclopentena şi ciclooctena. Urmărindu-se epoxidarea în prezenţă de diverşi compuşi de molibden şi solvenţi, efectul unui adaos de amină la catalizatorul de Mo asupra epoxidării, efectul diferitelor specii de compuşi organostanici etc. S-a constatat că cele mai bune rezultate se obţin atunci cînd se foloseşte sistemul catalitic albastru de molibden — oxid de bis(tributil-staniu), iar ca solvent bifazic cloroform-apă, la 25°C. Toate olefinele dau epoxizi cu randamente de la 98 la 48%. În cazul stirenului şi ciclohexenei, adăugarea de amoniac măreşte randamentele, acestea atingînd valorile 78, respectiv 83%, după şapte ore. Sînt examinate şi discutate influenţele unor adaosuri de diverse amine şi compuşi organostanici drept cocatalizatori.

KAMIYAMA, T., INOUE, M., KASHIWAGI, H. şi ENOMOTO, S. Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 6, iun. 1990, p. 1 559.

E.B.

Noi polimeri polifuncţionali de bază. VI. Aminopolimeri terţiari conţinînd sulf obţinuţi printr-o reacţie de cuplare polioxidativă sau o reacţie de poliadiţie de tip Michael a 2,2'-butiliminodietantiolului. În publicaţii anterioare, autorii au arătat sintezele şi proprietăţile unor noi aminopolimeri terţiari obţinuţi prin poliadiţia de tip Michael a 2,2'-alchilendiiminodietantiolului la esteri bisacrilici şi metacrilici, bisacrilamide şi divinilsulfone. 2,2'-Alchilendiiminodietantiolul poate fi obţinut prin reacţii de poliadiţie, deschizătoare de inel, a etilensulfurii la monoamine. Ca reprezentant al acestei clase a fost aleasă *n*-butilamina. În prezenta lucrare, pornind de la 2,2'-butiliminodietantiol, autorii au obţinut alţi noi aminopolimeri, fie prin reacţii de polioxidare fie prin reacţii de poliadiţie de tip Michael la diverse familii de compuşi conţinînd duble legături activate. Se prezintă structura şi proprietăţile polimerilor obţinuţi din N-*n*-butiliminodietantiol. Se conclude că atît sinteza N-alchiliminodietantiolilor prin reacţii de adiţie, deschizătoare de inel, a etilensulfurii la amine primare, cît şi polimerizarea acestora prin cuplare polioxidativă sînt uşor de efectuat. Ţinînd seama de numărul de monoamine primare disponibile, studiul efectuat a mărit semnificativ potenţialul de sinteze în vederea obţinerii de polimeri multifuncţionali de bază.

RANUCCI, E. şi FERRUTI, P., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 6, iun. 1990 p. 497.

E.B.

Progrese recente în sinteza şi degradarea poliarilaţilor. Policondensarea diolilor cu diacizii sau hidroxiacizii aromatici, în prezenţa unor catalizatori adecvaţi, constituie baza dezvoltării chimiei poli- şi copoliarilaţilor. Aceşti polimeri prezintă proprietăţi importante îmbinînd rezistenţa termică şi cea radiolitică. Pentru obţinerea poliarilaţilor cu mase moleculare ridicate se folosesc diferite metode, cum sînt schimbul esteric sau acidoliza, policondensarea interfacială şi policondensarea clorurilor acide şi diolilor la temperaturi ridicate. Stabilitatea poliarilaţilor şi copoliarilaţilor depinde de gradul de polimerizare, modificarea cristalelor şi structura chimică.

GUPTA, M. C. şi SHARMA, A. K., J. Sci. Ind. Res., **49**, nr. 3, mart. 1990, p. 134–142.

T.S

INGINERIE CHIMICĂ

Obţinerea de substanţe de origine vegetală. În ultimul timp cîştigă teren înlocuirea extracţiei cu solvenţi organici a diferitelor substanţe, în primul rînd din plante, prin extracţia cu gaze comprimate la presiuni ridicate. Acest principiu tehnologic permite simplificarea procesului şi obţinerea de substanţe mai pure, cu reducerea numărului de etape de lucru. În comparaţie cu extracţia cu solvenţi, extracţia cu gaze comprimate sub presiune, de exemplu cu dioxid de carbon, are avantajele că exclude rămînerea a unor urme dăunătoare de solvenţi, prezentînd selectivitate ridicată, inhibă procesele de fermentare şi face posibilă operarea la temperaturi mai scăzute. Procedeul poate fi folosit pentru extracţia din material vegetal a celor mai diferite clase de substanţe valoroase, cum ar fi alcaloizii, steroizii, grăsimile şi uleiurile, uleiurile eterice, cerurile, carotinoidele şi altele. Sînt indicate presiunile şi temperaturile de lucru pentru extracţiile unei serii de produse. Se descriu unele particularităţi constructive ale aparaturii şi unele măsuri organizatorice care permit realizarea unei productivităţi ridicate a instalaţiilor, deşi procesul este discontinuu.

BORK, M., Chem. Ind. **113**, nr. 5, mai 1990, p. 100.

I. A.

Tehnica măsurării şi dozării la funcţionarea unor miniinstalaţii. Sarcina unei miniinstalaţii este livrarea de date referitoare la chimia şi tehnologia unui procedeu. Construcţia şi funcţionarea unei asemenea instalaţii sînt de obicei foarte costisitoare. Pentru ca rezultatele să fie evaluate judicios, instalaţia trebuie să funcţioneze, cu ajutorul unei adecvate tehnici de măsurare, dozare şi reglare, într-un mod atît de staţionar încît să se recunoască clar orice reacţie la modificări ale parametrilor de funcţionare. Tehnica măsurării şi dozării la miniinstalaţii se deosebeşte de cea aplicată în instalaţiile industriale. La documentarea şi la evaluarea datelor măsurate ies în relief avantajele computerelor, în special în cazul unor mai lungi durate de timp, ţinînd seamă că în cazul unei miniinstalaţii apar mult mai multe date care trebuie folosite. Şi numărul de sensori este mai mare, ca şi cel al măsurătorilor mărimilor din bilanţuri sau al celor de calitate. Prelucrarea on-line a datelor măsurate deschide noi posibilităţi pentru informarea în timpul desfăşurării unui proces, respectiv posibilitatea de a acţiona asupra reglării cu ajutorul mărimilor măsurate. Sînt discutate diverse exemple luate din tehnica miniinstalaţiilor.

SCHULTZ-WALZ A. Chem.-Ing.-Tech. **62**, nr. 6 iun. 1990 p. 453.

E. B.

Reactoare cu coşuri rotative pentru cercetarea experimentală a unor reacţii catalitice gaz-lichid. Desfăşurarea reacţiilor catalitice în trei faze în reactoare cu pat fix este caracterizată prin cinetica globală pentru catalizatorul granulat, procesele de transport de masă gaz-lichid şi lichid-catalizator cît şi prin dinamica fluidelor. De mare importanţă pentru evaluarea justă a catalizatorilor şi pentru rezolvarea unor probleme legate de trecerea la scară superioară a instalaţiei sînt datele de cinetica reacţiei pentru catalizatorii granulaţi, care nu trebuie falsificate prin efecte de transport de masă exterioare, respectiv o udare parţială. Stabilirea experimentală a unor asemenea viteze de reacţie este, însă, de multe ori anevoioasă. O soluţie tehnică simplă pentru determinarea experimentală a cineticii globale şi a gradului de acţiune a porilor pentru reacţiile gaz-lichid pe catalizatori solizi o reprezintă reactorul cu coşuleţ rotativ pentru catalizator, montat în reactor. Prin construcţia sa, reactorul cu coş rotativ permite realizarea unei viteze de curgere suficient de mare prin coşul cu catalizator şi asigurarea vitezelor de reacţie necesare. În lucrarea prezentată se face o comparaţie între două tipuri de reactoare cu coş rotativ folosite la stabilirea cineticii globale la o hidrogenare în fază lichidă. Este descrisă aparatura experimentală, care poate funcţiona continuu sau discontinuu. Ca reacţii-test s-au ales hidrogenarea glucozei la sorbită şi a butindiolului la butendiol, pe un catalizator Ni/SiO_2. Reacţiile de hidrogenare s-au desfăşurat la viteze de reacţii foarte diferite. Rezultatele experimentale obţinute au evidenţiat avantajele esenţiale ale variantei cu coş inelar. Ele au fost folosite pentru determinarea gradului de acţiune a catalizatoruui şi a coeficienţilor de difuziune efectivi.

TURCK F. şi WINTER, H., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 6, iun. 1990, p. 252.

E. B.

O nouă concepţie privind proiectarea reactoarelor de extracţie pulsatorie cu talere perforate. S-a dezvoltat o metodă care permite conceperea unor coloane pentru extracţie pulsatorie, cu talere perforate, cu evitarea experimentărilor scumpe şi de durată la scară pilot. Calculul comportării coloanei se realizează cu ajutorul unui model al unei populaţii de picături, cu testarea standard a unor picături singulare. Noua concepţie permite realizarea experimentării folosind doar cîţiva litri de amestec în loc de mai mulţi metri cubi necesari în cazul procedeelor tradiţionale. Modelarea fundamentată fizic permite prevederea comportării dinamice a coloanei. Calculele de simulare permit obţinerea unor date importante cu privire la comportarea coloanei la pornire şi comportarea dinamică la oscilaţii de debit, ceea ce reprezintă un ajutor preţios pentru elaborarea algoritmelor de reglare a echipamentelor discutate.

HAVERLAND, H. şi VOGELPOHL, A., Chem. Ind., **113**, nr. 5, mai 1990, p. 104.

I. A.

Formarea de solide prin cristalizare şi precipitare. Solidele rezultă de regulă prin cristalizare sau precipitare din soluţie, urmată de filtrare şi uscare. Printr-o dirijare justă a formării unui solid pot fi influenţate proprietăţile acestuia. Aceasta este determinant atît pentru comportarea lui în etapele următoare ale procesului cît şi pentru proprietăţile produsului final. După definirea noţiunilor de cristalizare şi precipitare autorii discută factorii determinanţi pentru generarea cristalelor. Se descriu conceptele fizice pentru formarea germenilor şi pentru creşterea cristalelor. Sînt prezentate indicaţii pentru proiectarea unor procedee de cristalizare precum şi pentru caracterizarea şi optimizarea produselor de precipitare. Pe baza rezultatelor unor testări se poate stabili influenţa diverşilor parametrii din procesul de precipitare asupra filtrabilităţii produsului. Înocularea unei suspensii conduce la formarea unor depuneri uşor filtrabile. În general, un mod de lucru continuu cauzează formarea unei depuneri uşor filtrabile. Se conclude că în domeniul cristalizării există suficiente cunoştinţe pentru ca, pe baza unor concepţii modelare bine fondate fizic, să se poată stabili conducerea procesului în limite strînse, recurgîndu-se la numai cîteva testări de laborator. În cazul precipitării, însă, trecerea de la vase mici de laborator la recipiente mari, industriale, mai poate ridica încă probleme, deoarece diferenţele de concentraţii locale sînt totdeauna mai mari în reactoarele mari de precipitare decît în micile vase la laborator. Pentru obţinerea în laborator a unor rezultate transmisibile chiar în condiţii critice, trebuie să se facă testările în mai multe vase legate între ele prin pompe de circulaţie astfel încît să poată fi simulate diversele zone de concentraţii dintr-un reactor mare.

GÖSELE, W., EGEL-HESS, W., WINTERMANTEL, K., FAULHABER F. R. şi MERSMANN, A., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 7, iul. 1990, p. 544.

E.B.

Criterii de proiectare pentru instalaţii electrostatice desintate spargerii unor emulsii. Emulsiile sînt formaţii termodinamic nestabile. Entalpia picăturilor mici fiind totdeauna mai mare decît cea a picăturilor mari, la picăturile mici se manifestă o tendenţă la coalescenţă. Totuşi, picăturile mici cu o mare suprafaţă specifică îşi pot menţine forma lor mai mult timp. Echilibrul este, însă, labil. Pentru ca să se apropie între ele şi să coalesceze, picăturile trebuie să treacă de o barieră de energie, care reprezintă un tip de energie de activare. Toate metodele pentru spargerea emulsiilor trebuie să ofere această energie de activare; cele mai multe din metode consumă, însă, o energie mai mare. Instalaţii electrostatice pentru spargerea emulsiilor au fost aplicate de mulţi ani pe scară industrială pentru desalinarea ţiţeiului, unde emulsiile sînt labile şi, deci, uşor scindabile. Aplicarea procedeului la emulsii stabile ridică, însă, probleme. În articol se discută mecanismul care stă la baza spargerii, pe cale electrostatică, a emulsiilor. Sînt descrise forţele care cauzează mişcarea indusă picăturilor, interacţiunea dipol-dipol, electroforeza şi dielectroforeza. Se explică de ce mărimi depinde viteza de coalescenţă, care mărimi electrice influenţează această viteză, modul cum acţionează acestea şi cum pot fi măsurate. În final se discută proiectarea unor aparate pentru spargerea emulsiilor. Pornind de la principiul că oricare dispozitiv format din doi electrozi (condensator), între care poate fi introdusă emulsia, poate avea rol de aparat de spargere, sînt descrise trei aparate pentru spargerea unor emulsii: scindator de ţiţei, scindator cu electrozi tubulari, concentrici, şi scindator cu plăci. Sînt arătate criterii pentru alegerea unuia din aceste trei tipuri de aparate pentru spargerea unei emulsii.

DRAXLER, I. şi MARR, R., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 7, iul. 1990, p. 525

E.B.

Separatoare cu ciclon neuzuale. Separatoarele cu ciclon sînt folosite încă pe scară mare la îndepărtarea şi recuperarea prafului şi ceţii din gaze, datorită costurilor reduse de investiţii şi manipulării simple în comparaţie cu filtrele cu ţesătură sau electrofiltre. Cerinţele din ce în ce mai severe ridicate de protecţia mediului înconjurător limitează sfera de aplicabilitate a filtrelor cu ciclon. Această cauzează tendinţa de a modifica condiţiile de funcţionare şi construcţia acestui tip de filtre. În articol se discută teoria elementară a ciclonului, relaţiile teoriei similitudinii, precum şi fluxul în separatorul cu ciclon, respectiv presiunea, fluxurile principale şi fluxurile secundare. Se trece apoi la forma constructivă a separatoarelor cu ciclon: dispozitivele de dirijare la suprafaţa de separare, cazul folosirii multicicloanelor, respectiv a cicloanelor duble, măsurile care trebuie luate pentru provocarea formării unor şuviţe de praf, dispunerea cicloanelor în baterii, necesară atunci cînd este vorbă de fluxuri cu volume foarte mari. Sînt arătate unele probleme care se pot ivi la funcţionarea separatoarelor cu ciclon.

SCHMIDT, P., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 7, iul. 1990, p. 536.

E.B.

Asigurarea unor recipiente de presiune cu mijloacele tehnicii de măsurare şi reglare — o alternativă pentru decompresiune. Dispozitivele de decompresiune reprezintă o luare de măsuri, necesară şi uzuală, împotriva creşterii presiunii într-un recipient, peste nivelul admisibil. Principiul de bază la folosirea unui asemenea dispozitiv este eliberarea unei secţiuni prin care să poată trece o masă de gaze sau vapori din recipient, astfel încît presiunea să scadă pînă la nivelul dorit. În cazul reacţiilor continue, decompresiunea prin detentă poate cauza şi o răcire a conţinutului recipientului. Practica arată, însă, că instalaţii de decompresiune pot fi aplicate numai în cazul unui număr redus de reacţii care necesită luarea de măsuri de securitate. Cauze ar fi, între altele: nu se cunoaşte totdeauna corelaţia indubitabilă, necesară pentru o decompresiune sigură, între presiune şi mărimile determinante pentru viteza de reacţie, anume temperatura şi concentraţia; în cazul unei mari tendinţe spre spumare, a unei vîscozităţi ridicate a conţinutului recipientului, secţiunile necesare decompresiunii devin foarte mari; în multe cazuri, vaporii şi lichidele ieşite din reactor trebuie condensate şi capturate. În articol se discută diferite măsuri care pot fi luate pentru securitate (un mod de construcţie rezistent la presiune, utilizarea unor opritori de reacţie, răcire). Pe baze unui exemplu, se explică modul de lucru şi considerentele care conduc la stabilirea dispozitivului de protecţie. Se insistă asupra procedurilor metodice în vederea recunoaşterii abaterilor nepermise de la starea fixată, modului de stabilire a potenţialului de pericol, stabilirii măsurilor de protecţie şi criteriilor care trebuie să stea la baza alegerii unor măsuri de protecţie. Toate aceste aspecte presupun, însă, cunoaşterea rezultatelor unei analize aprofundate a procesului.

MOLTER, E. şi SCHOTT, H., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr. 7, iul. 1990, p. 530

E.B.

Contribuţii la comportarea de perturbare a sistemelor tehnologice. Enunţări tehnologice, ca de ex. punctul de atac al unei perturbări sau propagarea acesteia în sistem, cu modele cunoscute sînt posibile numai în măsură limitată, dar au importanţă în practica industrială. În lucrarea de faţă se fac propuneri de modelări care corespund cu o metodă stabilită de autor. Ele se bazează pe cunoaşterea perturbărilor semnificative ale unui sistem. Pentru descriere se folosesc modele de transfer de masă în dependenţă de timp. Pornind de la abateri ale parametrilor ca motive de perturbări, se consideră transferul acestora în sistem. Modelarea propusă necesită cunoaşterea exactă a sistemului analizat. Raportul dintre consumul de muncă pentru prelucrare şi utilitatea concretă este relativ favorabil. O observare consecventă în timp face desfăşurarea perturbării reproductibilă şi metoda propusă mai mînuibilă. Exemplele au arătat că metoda este utilă pentru practică şi poate fi lărgită din punct de vedere teoretic.

EBERT, B., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 7, iul. 1990, p. 302.

E.B.

COROZIUNE

Cu privire la folosirea acizilor fosfonici ca inhibitori de coroziune pentru oţel în ape de răcire. S-a constatat în ultimii ani că acizi fosfonici în concentraţii mai mari şi/sau adaosuri de fosfaţi anorganici sau săruri de zinc pot inhiba coroziunea oţelului C. Pe baza unor cercetări de laborator şi testări pe scară industrială au fost dezvoltate tehnologii care au permis tratamente ale apelor, specifice fiecărui circuit de apă de răcire. În articolul de faţă sînt discutate rezultatele obţinute la folosirea unor acizi fosfonici ca inhibitori de coroziune şi mecanismul acţiunii acestora. Cercetările au fost efectuate cu substanţe disponibile în R.D.G. (Cublen K 60, Skiantan WK şi Triphon). Viteza de coroziune a oţelului C în apă de răcire necondiţionată este de obicei 0,—02 mm/a, în unele cazuri putîndu-se atinge valori pînă la 1 mm/a; viteza este mult mai mare în cazul suprafeţelor metalice lucioase. Rezultatele numeroaselor teste, efectuate în diverse ţări, au arătat că prin condiţionarea apelor de răcire cu acizi fosfonici, vitezele de coroziune sînt reduse sub 0,05 mm/a, valorile de protecţie realizate situîndu-se în domeniul 60—90%, ceea ce corespunde la o prelungire a duratei de viaţă cu un factor 2,5—10. Din cercetări electrochimice reiese că acţiunea de protecţie a acizilor fosfonici se bazează pe o influenţare atît a etapei catodice cît şi a celei anodice ale coroziunii. Se consideră că acţiunea de protecţie a acizilor fosfonici se bazează pe o împiedicare cinetică a coroziunii oţelului prin formarea unui strat protector subţire, aproape lipsit de oxid.

KÖHLER S. BILZ H.-J. şi GAST R. Chem. Tech. (Leipzig) 42, nr. 6, iun. 1990, p. 245.

E. B

INDUSTRIE ORGANICĂ

Structurile scheletelor aromaticilor din lichidele provenite de la cărbuni distilabili. Fracţiunile de hidrocarburi aromatice din lichidele provenite din cărbuni sînt formate din omologi alchilaţi ai unor chelete aromatice comune, cum sînt benzenul, naftalina şi fenantrenul, şi derivaţi hidrogenaţi ai acestora. Deşi multe structuri de schelete aromatice sînt cunoscute, mai rămîn unele care ar putea fi prezente în lichidele derivate din cărbuni, a căror prezenţă nu a fost încă confirmată din lipsă de standarde. În studiul lor, autorii au investigat

existența unor structuri de schelet aromatice, probabile dar nesigure, folosind în acest scop analize prin cromatografie de gaze/spectroscopie de masă combinate cu separări cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă performanță și tratamente de dehidrogenare. Ei au dedus că scheletele aromatice majore ar putea fi clasificate în diverse grupe, ale căror mase moleculare pot fi reprezentate prin: $78+50n$, $118+50n$, $154+50n$, $166+50n$, $202+50n$, $242+50n$ ($n = 1, 2...$) ș.a.m.d., 50 corespunzînd la un inel benzenic adițional lipsit de scheletul original. Prin comparare cu probe standard s-a putut stabili prezența unor noi tipuri cu schelete aromatice în lichidele provenite de la cărbuni, dintre care se menționează: dihidronaftalina, benzindanul, dihidrobenzofenalina, dihidrociclopentafenantrenul și dihidrociclopentapirenul.

SUGIMOTO, Y., MIKI, Y., OBA, M. și YAMADAYA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 5, p. 2 478.

E. B.

Stimularea cu ajutorul computerului a procesului de rectificare a stirenului. Stirenul se obține prin rectificare din amestecul format din benzen, toluen, etilbenzen și stiren rezultat prin dehidrogenarea etilbenzenului. În articol se discută separarea etilbenzen-stiren, care reprezintă etapa cea mai anevoioasă a procesului. Datorită tendinței stirenului spre polimerizare și a diferenței mici între punctele de fierbere ale celor două componente, rectificarea se efectuează în vid, cu adaos de inhibitori. Calitatea rectificării poate fi caracterizată prin următorii factori: compoziția produselor, consumul de energie și cantitatea produsului de polimerizare. În articol se urmărește influența raportului de reflux, a compoziției materiei prime, a presiunii și a căderii de presiune din coloană asupra calității procesului de rectificare etilbenzen-stiren. Scopul este simularea cu ajutorul unui computer a separării etilbenzen-stiren pentru ca, pe baza datelor obținute, să se stabilească domeniile factorilor care au influență apreciabilă asupra calității stirenului. Totodată sînt indicate posibilități care să conducă la micșorarea consumului de energie.

KUCIEL, E. și KACZMARCK, A., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 6, iun. 1990, p. 249.

E. B.

Caracterizarea analitică aprofundată a extractelor de fenosolvan cu puncte de fierbere ridicate cu ajutorul cromatografiei capilare de gaze, cromatografiei capilare de gaze — spectrometriei de masă și spectroscopiei de rezonanță nucleară ^{29}Si. În cazul proceselor carbochimice, cum sînt semicocsificarea și cocsificarea, rezultă apreciabile cantități de amestecuri de fenoli, ca produse secundare ale înnobilării cărbunilor. După separare din ape reziduale, ele se găsesc în formă concentrată și sînt cunoscute sub denumirea de extracte de fenosolvan (EFS), Din ele se obțin fenol, crezoli și un amestec de xilenoli. În prezent se manifestă interesul pentru obținerea nu numai a componentelor principale, ci și a celor secundare, pentru care scop acestea trebuie evaluate calitativ și cantitativ. Autorii au analizat amestecuri-model și amestecuri tehnice cu ajutorul cromatografiei capilare de gaze, cromatografiei capilare de gaze — spectromeriei de masă și spectroscopiei ^{29}Si—RMN, în vederea caracterizării componentelor din EFS. Sînt discutate rezultatele obținute și unele neconcordanțe cu cele obținute de alți cercetători.

LAUTENBACH, M., JAGER, G., JANKE, H., LEHMANN, A., ZIMMERMANN, V. și RADIG, W., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 6, iun. 1990, p. 264.

E. B.

Produse de dimerizare a acizilor grași nesaturați. III. Separarea dimerilor de acizi grași cu ajutorul cromatografiei de gaz și a cromatografiei de lichide de înaltă performanță — Identificarea de acizi dicarboxilici alifatici și ramificați. Din fracțiunea de dimeri preparată din acid oleic pur se pot separa, prin diluare cu hexan și răcire, produse care, după esterificare, pot fi separate prin cromatografie de gaze. Toate aceste produse au masa moleculară de 594 și reprezintă esteri metilici ai acizilor dicarboxilici alifatici. ramificați, neciclici, saturați. Formarea acestora se poate explica printr-o en-reacție urmată de hidrogenare. O separare mult mai eficientă decît prin cromatografie de gaze se poate realiza prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC) cu detector baza pe difuziunea luminii. Astfel, esterii acizilor grași dimeri pot fi separați în patru grupe principale: o fracțiune de produse aromatice, a doua fracțiune constituită din compuși aliciclici și nesaturați, iar fracțiunile a treia și a patra constau din esterii acizilor dicarboxilici alifatici cu masă moleculară 594. În cazul materiilor prime bogate în acid linoleic, se obțin produse cu un conținut mare de compuși aromatici, iar cînd materia primă este bogată în acid oleic, în produse se găsește o cantitate mare de acizi alifatici dicarboxilici.

LINK, W. și SPITELLER, G., Fat Sci. Technol., 92, nr. 4, apr. 1990. p. 135.

I. A.

Alcooli grași etoxilați cu o gamă îngustă de distribuție a omologilor. Elaborarea unor noi catalizatori de etoxilare. Alcoolii grași etoxilați au o pondere deosebită în clasa agenților activi de suprafață neionici. Sinteza acestora se realizează prin reacția alcoolilor grași cu oxidul de etilenă, catalizată de baze sau acizi. Felul catalizatorului determină componența produsului de reacție, mai ales distribuția omologilor de poliglicoleteri ai alcoolilor grași. Catalizatorii bazici, ca de ex. CH_3ONa sau KOH, cel mai frecvent folosiți în industrie, duc la un produs finit conținînd o gamă largă de omologi. S-au experimentat trei tipuri noi de catalizatori de etoxilare a alcoolilor grași, și anume sărurile unor acizi grași ce conțin grupe vicinale alcoxi și hidroxi cu metale alcalino-pămîntoase, sărurile acizilor etercarboxilici cu aceleași metale și cu un amestec al unui ester al acidului titanic cu un monoalcool și un acid alcansulfonic. În toate cazurile s-au obținut produse cu un domeniu îngustat de distribuție a omologilor care prezintă noi proprietăți interesante.

BEHLER, A. și PLOOG, U., Fat Sci. Technol. 92, nr. 3, mart. 1990, p. 109.

I. A.

Studiul fracțiunilor distilate la dezodorizarea uleiului de soia ca surse potențiale de tocoferoli naturali. Cu ajutorul cromatografiei pe coloană cu acid silicic și a cromatografiei pe strat subțire preparative s-a realizat o evaluare cantitativă a tocoferolilor totali din partea nesaponificabilă a fracțiunilor distilate ce rezultă la dezodorizarea uleiului de soia. Concordanța datelor obținute prin cele două metode nu a fost foarte bună, indicînd un conținut de 24,5, respectiv 12,6%, tocoferoli în produse nesaponificabile. Prin alte metode s-a găsit că tocoferolii totali constituie pînă la 2% din distilatul total. S-a demonstrat de asemenea prezența în distilat a unor dimeri oxidativi ai α-tocoferolului. Cercetarea privind tocoferolii a urmărit eventuala lor utilizare în loc de antioxidanți sintetici în industria alimentară.

HASSAN EL-MALLAH M. EL-SHAMI S. L. și ZAHER F. A. Seifen-Ole-Fette-Wachse 116, nr. 6, apr. 1990 p. 199.

I. A.

Ciclodextrinele și complecșii lor de incluziune în biotehnologie și în industria chimică. Ciclodextrinele (CD) sînt utilizate în industriile de medicamente, alimentară, de pesticide și de cosmetice pentru stabilizare, dezodorizare, mărirea solubilității și a biodisponibilității, ca și în industriile de explozivi, de mase plastice pentru stabilizarea unor rețete de amestecuri, micșorarea unor gusturi neplăcute, a unor acțiuni iritante etc. Se prezintă chimia CD, capsularea moleculară cu ajutorul CD și rezultatele studiului acestui fenomen, insistînd îndeosebi asupra consecințelor fizico-chimice ale formării complecșilor de incluziune. Din aplicațiile CD în biotehnologie se amintesc creșterea — uneori foarte însemnată — a activității biosintetice a unor microorganisme ca și ameliorarea în unele cazuri ale unor fenomene de bioconversie. Prezența CD produce adesea o accelerare importantă a unor reacții enzimatice, probabil ca urmare a măririi concentrației active a substratului în soluție. CD pot fi adjuvanți utili în culturile de țesuturi. De asemenea își găsesc utilizare și în detoxificarea unor ape reziduale. Datorită structurii spațiale a CD, acestea pot avea comportarea unui reactor specific de dimensiuni moleculare și, prin aceasta, să favorizeze reacții organice foarte rapide și selective. În acest sens se dau exemplele halogenării regioselective a unor benzeni monosubstituiți, formilarea și carboxilarea prin reacție Reimer-Tiemann, reacția Diels-Alder și unele decarboxilări. Autorul și colabo-

ratorii săi mai publică în numărul recenzat al revistei lucrări referitoare la: obținerea CD la scară industrială, polimeri ai CD, utilizarea CD în industria alimentară și CD în condiționarea de medicamente.

SZEJTLI, J. Magy. Kém. Lapja **45**, nr. 3–4, mart-apr. 1990, p. 98.

I. A.

Materii prime ale industriei chimice de sinteză: esterul malonic. Se prezintă date generale despre reprezentanții „familiei esterului malonic" (EM), și anume despre esterii dimetilic și dietilic ai acidului malonic, acidul propriu-zis, esterii metilic și etilic ai acidului cianacetic și despre cianacetamidă. Se indică proprietățile fizice ale derivaților menționați, principalele firme producătoare din Europa, date generale despre tehnologiile de preparare și unele posibilități de valorificare ale compușilor malonici. Dintre acestea, se schițează schemele de sinteză ale unor medicamente ca: fenilbutazona, Cavintonul, Clorochinul, acidul nalidixic și rimazolîul (ultimele folosesc drept intermediar comun esterul etoximetilenmalonic, care se obține din EM și ortoformat de etil sau de metil), alopurinolul, piridoxina, etionamida și protionamida. Se descrie pe scurt obținerea esterilor acetilaminomalonici și folosirea lor la sinteza de aminoacizi, în particular a triptofanului. În final se dau date referitoare la importul de derivați malonici realizat și prevăzut pentru anii 1985–1995 în Ungaria.

KÖRTVÉLYESSY, GY. și MESTER, T., Magy. Kem. Lapja, **45**, nr. 2, febr. 1990, p. 69.

I. A

Un nou proces pentru ciclohexanonoxima. Pînă în prezent, metoda tehnologică de fabricare a caprolactamei constă din următoarele etape: sinteza hidroxilaminei prin oxidarea cu amoniac, urmată de o reducere cu oxid de azot, azotit sau azotat; oximarea ciclohexanonei cu săruri de hidroxilamină; transpoziția Beckmann a ciclohexanon-oximei cu oleum. Ca dezavantaje importante ale acestei tehnologii se pot menționa complexitatea mare a procesului legată de obținerea hidoxilaminei din amoniac prin două etape de reacții opuse, prima fiind oxidarea la o stare de oxidare mai mare decît cea necesară, iar a doua constînd în stabilirea nivelului corect de oxidare printr-o reducere controlată; producerea unor produse secundare (sulfați de amoniu și de sodiu) sau de soluții saline care trebuie recirculate după purificare. Autorii propun o nouă cale industrială, simplificată, pentru obținerea ciclohexanonoximei, necesară în procesul caprolactamei, fără generarea concomitentă de sulfat de amoniu ca produs secundar. După această metodă, faza lichidă formată din ciclohexanonă și amoniac este tratată cu peroxid de hidrogen, ca agent oxidant, în prezența unui catalizator adecvat. Dintre catalizatorii testați, cel mai corespunzător s-a dovedit a fi așa-numitul silicat de titan, o structură derivată din silicalit. El este factorul specific și determinant pentru performarea unor excelente randamente la amoximare. Au fost definiți parametrii de lucru pentru desfășurarea reacției în condiții optime. Dintre avantajele procesului propus, în afară de marea selectivitate a ciclohexanonei la ciclohexanonoximă (peste 99,5%), mai trebuie menționate: consumul redus de catalizator, recuperarea cu ușurință a produsului final din efluentul reactorului, neridicarea de probleme ecologice. Pe baza rezultatelor obținute a fost stabilită ingineria unui proiect pentru construcția unei linii de producție experimentală de 10 000 t/an caprolactamă.

ROFFIA, P., LEOPANTI, G., CESANA, A., MANTEGAZZA, M., PADOVAN, M., PETRINI, G., TONTI, S., GERVASUTTI, V. și VARAGNOLO, R., Chim. Ind. (Milano), **72**, nr. 7, iul. 1990, p. 598.

E.B.

MEDICAMENTE

Posibilități operaționale ale modificărilor la acetat de betametazon în suspensii apoase. II. Acetatul de betametazon s-a produs în diferite modificări polimorfe și într-o formă amorfă. În suspensiile cristaline, medicamentul nu poate fi utilizat fără sfărîmarea sa prealabilă, încît se impune o măcinare uscată sau umedă. Modificarea 1α trece în forma 1β sau, respectiv, hidrat. Acest monohidrat al modificării 1β reprezintă cea mai stabilă formă pentru utilizare în suspensiile cristaline. Pentru o suspensie cristalină – monohidratul de acetat de betametazon mărunțit umed cu adăugare de hidroxipropilmetilceluloză ca agent de stabilizare a suspensiilor este cel mai aplicabil. Adăugarea altor adjuvanți, cum ar fi clorura de sodiu, pentru izotonizare, clorura de benzalconiu, drept conservant, și polisorbant 80, pentru liosorbție, nu are nici o influență asupra calității suspensiei, chiar după stocare.

SEILLER, E. von și NÜRBERG, E., Pharm. Ind. **52**, nr. 1, 1990, p. 104.

M. M.

Evaluarea sistematică a filmelor de polimeri. Interesul privind utilizarea unor acoperiri sub formă de filme în cazul co diționării de forme farmaceutice cu eliberare retardată a moi tivat inițierea unui studiu care a evaluat efectul compoz ț e solventului asupra eterului polivinilmetilic/anhidridei maleice generatori de filme. Studiul a fost efectuat asupra a trei filme, care au fost distribuite din diferite sisteme de solvenți, utilizînd tehnica substratului de mercur, obținîndu-se o serie de date privind solubilitatea, absorbția umidității, efectul temperaturii și umidității asupra acestora. Ca sistem de solvenți s-a ales izopropanol-acetona în proporție de 73–27% v/v. Filmele distribuite din acest solvent s-au dizolvat mai repede în tampon cu pH = 7,4 și au absorbit o cantitate relativ mai mare de umiditate. După stocarea filmelor la un nivel de umiditate relativă de 10 și 65% nu s-a înregistrat nici o modificare a aspectului fizic sau a solubilității acestora. În cazul stocării filmelor la o umiditate relativă de 93%, a avut loc o deformare completă și o scădere a solubilității acestora. Stocarea filmelor la 50°C a determinat o creștere a solubilității $< 40°C < 25°C$. Se indică structura diferitelor filme obținute și absorbția umidității în mg% în funcție de sistemul de solvent, precum și efectul temperaturii de stocare asupra solubilității filmelor din diferite sisteme de solvenți.

MORTADA, S.A.M., EL EGAKY, M. A., MOTAWI, A. M. și EL KHODERY, K., Pharm. Ind., **52**, nr. 1, ian. 1990, p. 107.

M. M.

Evaluarea sistematică a filmelor de polimeri. II. Analizîndu-se efectul compoziției solventului asupra proprietăților mecanice ale filmelor constituite din două jumătăți de esteri ai copolimerului eter polivinil-metilic – anhidridă maleică, s-a constatat că filmele constituite din izopropanol-acetonă 73:27% g/v posedă proprietăți mecanice superioare. Rezistența la rupere și elasticitatea ambilor esteri au descrescut prin creșterea concentrației de plastifiant incorporat (fie Twen 80, fie ulei de ricin), în filme, dar efectul ultimului a fost, comparativ, mai mic. Elongația a fost neschimbată de către Twen 80 și micșorată de către uleiul de ricin. Prin stocare timp de o lună, la 25°C și umiditate relativă 52%, toate proprietățile mecanice ale filmelor neplastifiate au scăzut. Plastifierea, cu eter 10% g/g Twen 80 sau 5% g/g ulei de ricin s-a constatat că îmbunătățește proprietățile mecanice ale filmelor îmbătrînite. În general, caracteristicile de solubilitate ale filmelor îmbătrînite plastifiate au fost identice cu cele ale filmului proaspăt.

MORTADA, S.A.M., EL EGAKEY, M. A. și EL KHODERY, K.A. Pharm. Ind., **52**, nr. 2, febr. 1990, p. 223.

M.M.

Dezvoltarea de forme de dozaj, solide, orale, cu ajutorul tehnicilor matematice multivariate. Asupra formelor de dozaj, moderne, au fost făcute o serie de postulate a căror observație perfectă determină orice calitate a preparării. O serie de caracteristici ale formei de dozaj sînt urmărite (cele care se bazează în general pe cîțiva parametri de influență (excipienți, metode de fabricație). Pentru atingerea unui design adecvat al formei de dozaj, toate aceste caracteristici trebuie să fie optimizate în dependență de parametrii de influență. De aceea este necesar: să se înțeleagă relațiile dintre caracteristicile formei de dozaj și excipienții utilizați, ca și dintre acestea și parametrii care au determinat metoda de fabricație; să se

treacă de la design la model; să se ajungă la o optimizare bazată pe acest model. Problema complexă în mod necesar conduce la un calculator ca mijloc ajutător în designul formei farmaceutice.

PODCZECK, G. von şi WENZEL, U., Pharma. Ind., 52, nr. 2, febr. 1990, p. 20.

M. M.

Proprietăţile de comprimare directă a amidonului de porumb recuperat din suspensii apoase încălzite. Serii de amidon de porumb (15% g/v) au fost suspendate în apă, încălzite şi menţinute la 30, 60, 65, 70 şi 80°C, timp de 10 minute, şi s-au studiat proprietăţile fizice ale pulberilor recuperate din suspensiile răcite. Pulberile au fost, de asemenea, comprimate în compacte utilizînd o maşină de comprimare cu un singur poanson, Manesty F3, înzestrată cu poansoane biconcave de 9,5 mm. Proprietăţile fizice ale pulberii şi compactelor corespunzătoare s-au comparat cu excipienţii de comprimare directă: Emcompress şi Avicel PH 101. Amidonurile recuperate din suspensii încălzite la 70 şi, respectiv, la 80°C au posedat viteze de curgere bune, de 16,97 şi 16,06 g/s, şi o rezistenţă la rupere a compactului de 10,94 şi, respectiv, 8,8 N. Duritatea compactului a fost în mare măsură redusă în cazul utilizării stearatului de magneziu, ca lubrifiant. La proporţii de 50 şi 80% de amidon pregelatinizat s-au obţinut tabelete de acid ascorbic comprimate direct cu rezistenţă la rupere şi friabilitate bună. Sînt prezentate proprietăţile fizice ale amidonului recuperat din suspensii încălzite la temperaturi specifice, efectul stearatului de magneziu, ca lubrifiant, asupra durităţii compactului cu diferiţi excipienţi şi valorile rezistenţei la rupere şi ale friabilităţii tabletelor de acid ascorbic obţinut prin comprimare directă.

CHUKWU, A., S.T.P. Pharma, 6, nr. 5, mai 1990, p. 282.

M.M.

Investigarea reologică şi biofarmaceutică a gelurilor de poliacrilat. Autorii au investigat formarea de gel cu Eudispert cu vîscozitate mare şi apropiată de valoarea medie şi cu Cartopol 934 şi au studiat proprietăţile reologice, termostabilitatea acestor geluri şi eliberarea ingredientelor active din geluri. Pe baza investigaţiilor efectuate s-au găsit multe caracteristici excelente ale gelurilor respective. Sînt prezentate o serie din rezultatele obţinute: curbele de curgere ale gelului pe bază de Eudispert în condiţii diferite de neutralizare şi la neutralizare 100%; proprietăţile de dispersie ale respectivului gel în condiţii diferite de neutralizare; modificările caracteristicilor reologice în funcţie de gradul de neutralizare.

SELMECZ, B., Pharm. Ind., 52, nr. 4, apr. 1990, p. 511.

M.M.

Prepararea de liposomi cu ajutorul unui omogenizator de mare presiune. Liposomi compuşi din stearoilpalmitoilfosfatidilcolină, dimiristoilfosfatidilcolină, fosfatidilcolină din seminţe de soia, cu şi fără adaos de colesterol, s-au dispersat cu ajutorul unui omogenizator de mare presiune, Stansted Cefl. Disructer. Aparatura lucrează cu un flux constant de 150 ml/min., şi o eficacitate de aprox. 200 ml/oră. Variaţia parametrilor de temperatură, presiunea şi tipul de valvă permit prepararea de liposomi cu o mărime a veziculei definită, de 50—600 nm şi o distribuţie medie a mărimii. Condiţiile optime depind de compoziţia lipidică, de mărimea dorită şi volumul de încapsulat dorit. Pentru liposomii cu o mărime de 200 nm, compuşi din stearoilpalmitoilfosfatidilcolină şi colesterol, ar trebui să se obţină un volum de încapsulat de 5 l/mol. Avantajul special al acestei aparaturi constă în temperatura scăzută a dispersiei. Dar chiar lucrînd în condiţii de temperatură de aprox. sub 20°C, faza de tranziţie a liposomilor ar trebui să aibe loc. Metoda prezintă însă dezavantajul prezenţei de particule de metal, de la valvă, care trebuie separate din dispersia de liposomi. Acest dezavantaj ar trebui probabil să fie evitat prin utilizare de valve potrivite din ceramică.

MENTRUP, E. şi STRICKER, H., Pharm. Ind., 52, nr. 3, mart. 1990, p. 343.

M.M.

Evaluarea sistematică a filmelor de polimer. Pentru determinarea vitezei de eliberare a substanţelor medicamentoase din semiesterii de PVM/MA, generatori de film, formaţi în sistme de solvent izopropanol:acetonă 73:27% v/v, s-a utilizat o tehnică in vitro. Pentru investigaţie s-au utilizat clorhidrat de triplenamină şi tripelenamina bază clorhidrat de izoniazida şi hidrocloretiazidă. Din cele patru medicamente testate, cea mai rapidă viteză de eliberare a înregistrat-o izoniazida şi cea mai redusă viteză de eliberare hidroclorotiazida. Plastifierea cu Tween 80 a accelerat viteza de eliberare în timp ce uleiul de ricin a încetinit-o. Eliberarea medicamentelor dispersate din filmele neplastifiate şi din cele plastifiate cu Tween 80 a urmat cinetica de prim ordin unu, în timp ce filmele plastifiate cu ulei de ricin a permis un model de difuziune controlată. Sînt reprezentate profilele diferitelor moduri de eliberare.

MORTADA, S.A.M., EL EGAKEY, M. A., MOTAWI, A. M. şi EL KHODRY, K. A., Pharm. Ind., 52, nr. 3, mart. 1990, p. 352.

M.M.

Dezvoltarea de forme finite solide orale, cu ajutorul tehnicilor matematice multivariate. II. Pentru a descrie proprietăţile unei forme farmaceutice finite sînt necesari o serie de parametrii. n privinţa acestor serii de parametrii, autorii de farmacopee şi instrucţiuni de calitate postulează observaţia limitelor stabilite definitiv. Seriile de caracteristici ale formel finite, totuşi, nu conţin nici un parametru universal utilizabii pentru modelarea multivariată. Pentru fiecare problemă nouă de design trebuie să aibă loc o selecţie a unei cantităţi de caracteristici potrivite şi indispensabile. Problema poate fi efectuată prin analiza de schimbare şi diferenţiere multiva riată. Relaţia dintre compoziţia amestecurilor şi parametrii tehnicilor de fabricaţie, pe de o parte, şi caracteristicile acestor amestecuri, pe de altă parte, pot fi relevate cu ajutorul analizei canonice. Analiza de component principal ca şi analiza covariantă sînt metoda potrivite pentru examinarea corelaţiilor şi interacţiunilor dintre două grupuri de variabile.

PODCZECK, F. şi WENZEL, U., Pharm. Ind., 52, nr. 3, mart. 1990, p. 348.

M.M.

Dezvoltarea de forme finite solide orale cu ajutorul tehnicilor matematice multivariate. III. Relaţiile dintre parametrii de influenţă şi parametri ţintă ai problemei de design a unei forme famaceutice finite pot fi modelate cu ajutorul unei regresii multivariate. După modelare, pentru optimizare se poate prefera o regresie liniară multivariată. Dependenţele neliniare pot fi balansate prin transformarea parametrilor ţintă respectivi. Totuşi sînt permise numai transformările convertibile neambigue. La regresia multivariată nu pot fi aplicate orice transformări ale parametrilor de influenţă. Detectarea unui design potrivit prin simulare va furniza, în fiecare caz, soluţii relevante şi parametrii ţintă. Modelele de regresie inversă fiind, de asemenea, utilizate dau rezultate corespunzătoare, în teorie şi în practică, numai dacă relaţia dintre cele două grupuri de variabile s-a dovedit a fi o corelaţie.

PODCZECK, F. şi WENZEL, U., Pharm. Ind., 52, nr. 4, apr. 1990 p. 496.

M.M

PETROCHIMIE

Dezvoltarea unor procedee petrochimice de la testele pe scară de laborator pînă la instalaţia comercială. Introducerea unui nou produs sau procedeu necesită o multitudine de testări în instalaţii pe scară de laborator, pilot sau semicomercială, pînă cînd toate etapele esenţiale ale procedeului, aparatele şi instalaţiile sînt testate şi aduse în concordanţă între ele. Pentru proiectarea unor asemenea instalaţii lipsesc de regulă caracteristicele materialelor şi experienţele dobîndite la funcţionare. Pe exemplul unei instalaţii TAME-izoamilenă se demonstrează în articol cu ce instalaţii de testare se pot realiza rezultate mai rapide şi mai bune şi crea premize sigure pentru proiectarea unei instalaţii industriale, în lumina celor mai moderne tehnologii. TAME, adică *t*-amil-metil-eter, cste un antidetonant pentru benzină lipsită de plumb, iar

izoamilena, adică 2-metil-1-butena, este folosită ca un produs chimic special. În articol se discută dezvoltarea unor aparaturi standardizate de testare pe scară de laborator şi pilot realizată în cadrul EC Erdölchemie GmbH din Köln (R.F.G.) Se prezintă apoi schema simplificată a procesului din instalaţia pentru TAME-izoamilenă, valabilă atît pentru instalaţia pilot de 6 t/a şi instalaţia semicomercială de 700 t/a, cît şi pentru instalaţia industrială de 6000 t/a. La discutarea instalaţiei semicomerciale pentru demonstraţie, considerată drept bază pentru instalaţia industrială TAME-izoamilenă, se arată optimizarea reactoarelor, extracţia metanolului din rafinatul provenit din reactorul de purificare prealabilă, separarea TAME din coloană, separarea izoamilenei din coloana de reacţie-distilare şi a metanolului din coloana de extracţie. Proiectul a fost realizat în decurs de patru ani, trecînd prin toate etapele, de la concepţia instalaţiei semicomerciale pînă la realizarea şi intrarea în funcţiune a instalaţiei industriale. Costurile de investiţii nu au atins limita prevăzută în poziţia „neprevăzute". Economisirile realizate justifică pe deplin cheltuielile pentru instalaţia semicomercială. Modul de realizare a proiectului prezintă o serie de avantaje pentru instalaţia industrială: durate scurte pentru dezvoltare şi planificare, realizare favorabilă din punct de vedere economic, lipsă de probleme la luarea în funcţiune şi funcţionarea instalaţiei etc.

BÖCKLER, R., CORDES, G. şi SMOLEN, H., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr. 6, iun. 1990, p. 447.

E. B.

Butandiol via anhidridă acetică. 1,4-butandiolul şi derivaţii săi sînt folosiţi în mare măsură în producţia polimerilor şi ca solvenţi. Peste 40% este transformat în tetrahidrofuran, care este folosit ca solvent pentru PVC şi la fabricarea politetrametileneterglicolului (PTMEG). PTMEG, prin utilizarea sa drept component al fibrelor şi elastomerilor poliuretanici, constituie unul din factorii de creştere a cererii de butandiol. Noua cale de obţinere propusă conţine oxidarea în aer a *n*-butanului, în prezenţa unui catalizator pe bază de vanadiu, diesterificarea anhidridei maleice obţinute cu alcool la dietilmaleat şi hidrogenarea acesteia în prezenţa unui catalizator de cupru, cu formarea butandiolului. Se apreciază că această tehnologie — Davy Mc Kee — este mult mai puţin sensibilă la fluctuaţiile costurilor decît tehnologiile existente.

HARRIS, N. şi TUCK, M. W., Hydroc. Process., 69, nr. 5, mai 1990, p. 79.

T. S,

Cracarea izobutanului pentru obţinerea izobutenei. Se prezintă procesul Coastal Isobutane prin care se pot produce izobutenă şi propenă ca produse principale din izobutan. Reacţia de cracare a izobutanului se desfăşoară la o presiune care determină ca cea mai mare parte a efluentului din cuptorul de cracare să condenseze cînd este răcit la temperatura ambiantă. Pe baza datelor din instalaţia pilot şi a studiilor economice s-a stabilit că o conversie de cracare a izobutanului în domeniul 40—50% pe o trecere este optimă pentru proces. În aceste condiţii se realizează selectivitatea maximă de izobutenă plus propenă.

SOUDEK, M. şi LACATEMA J. J., Hydroc. Process., 69, nr. 5, mai 1990, p. 73.

T. S.

Clasificarea asfaltenelor prin analiză statistică multivariată. Date chimice şi spectroscopice ale asfaltenelor de diferite proveniente au fost examinate prin analiză statistică multivariată. Elaborarea acestor date individualizează trei tipuri de variabile: variabile „sistematice", capabile să explice variaţia maximă cu datele; proprietăţi „întîmplătoare", care indică diferenţe între probe; proprietăţi „constante", care nu au conţinut informativ în descrierea probelor examinate. Capacitatea variabilelor sistematice la clasificarea asfaltenelor se traduce în posibilitatea de a se individualiza şi în raport de aceste proprietăţi, asfaltenele prezente în diferite produse petrolifere. Aceste rezultate reprezintă de asemenea prima etapă de cercetare a interacţiunei dintre diferite clase de hidrocarburi din petrol prin tehnica chemometrică.

ZERLIA, T., Riv. dei Comb., 44, nr. 5, mai 1990, p. 131.

T. S.

Modelarea degradării unor compuşi policiclici la hidrocracarea unor distilate petroliere de vid. Cele cîteva modele existente pentru hidrocracarea compuşilor ciclici din distilatele petroliere de vid nu corespund încă cerinţelor. Degradarea compuşilor aromatici şi naftenici este cuprinsă global în aceste modele, fără să se ţină seamă daca este vorba de compuşi monociclici sau policiclici. Această situaţie a condus la o dezvoltare în continuare a modelelor, ale cărei rezultate sînt discutate în articol. La baza modelării stă distribuţia tipurilor de compuşi în amestec. Ea permite definirea pseudocomponentelor şi stabilirea unei scheme simplificate de reacţii. A fost introdusă o formulare cinetică care descrie modificarea proporţiei de pseudocomponente precum şi modificarea parametrilor de repartiţie. În acest scop a fost introdusă n formulare viteza de modificare a componentelor din amestec ca modificare diferenţială în timp a deficitelor în hidrogen ale componentelor. În modul acesta a fost posibil să se obţină un model, care, la o limitare relativă a sistemului de relaţii diferenţiale, dă informaţii cu privire la degradarea sumară a compuşilor aromatici şi naftenici din reziduul de hidrocracare, cît şi cu privire la conţinuturile de tipuri structurale ce se deosebesc între ele prin numărul de cicluri.

LAUX, H., KÄMPFER, G. şi LÜNEBURG, M., Chem. Tech. (Leipzig). 42, nr. 7, iul. 1990, p. 285.

E.B.

Compuşi oxigenaţi ca adaosuri în benzine. Eterii au proprietăţi fizice şi termodinamice care determină obţinerea de amestecuri cu benzine cu emisii poluante reduse. Eterii asigură de asemenea un potenţial larg de creştere a cifrei octanice chiar la un nivel relativ coborît de oxigen în benzine. Pe de altă parte, alcoolii au unele caracteristici nefavorabile care limitează reducerea emisiilor şi nu contribuie mult la ridicarea cifrei octanice, chiar la conţinut ridicat de oxigen. Cu toate acestea, etanolul îşi găseşte o cale de aplicabilitate economică în benzine prin folosirea sa la obţinerea etil-t-butileterului.

PIEL, J. W. şi THOMAS, X. R. Hydroc. Process., 69, nr. 7, iul. 1990, p. 68

T.S.

Valorificarea olefinelor C_2, C_3, C_4 prin tehnologia Dimersol. Dimersol este un proces de dimerizare a olefinelor inferioare în prezenţa unui sistem catalitic de tip Ziegler. Există patru variante de aplicare industrială a tehnologiei „Dimersol G", care produce benzină cu cifră octanică superioară din propena din fracţia C_3 de la cracarea catalitică, „Dimersol X" — fabrică octene din butene sau amestecuri hexene/heptene prin codimerizare $C_3 + C_4$; „Dimersol E", obţine benzine din etenă şi „Alphabutol" care dimerizează selectiv etena la 1-butenă. Sînt prezentate aspectele chimice şi cinetice ale celor patru procese şi sînt descrise fazele, performanţele şi aspectele economice ale proceselor.

CHAUVIN, Y., HENNICO, A., LEGER, G. şi NOCCA, J. L. EDÖL ERDGAS KOHLE, 106, nr. 7/8, p. 309—315.

T.S.

DIVERSE

Activarea mecanică a solidelor. Domeniul de cercetare a activării mecanice cuprinde atît corelaţiile între proprietăţile mecanice şi cele chimice ale solidelor cît şi toate modificările structurale şi fizico-chimice, precum şi reacţiile chimice care apar în solide în timpul sau după deformare, rupere şi dispersare mecanică. Deoarece la aceste procese apare de regulă o creştere a energiei libere, respectiv a entalpiei libere a solidelor, este corect să se folosească noţiunea de „activare-mecanică", aceasta incluzînd deci atît sfărîmarea particulelor şi mărirea suprafeţei specifice, cît şi complexele modificări structurale ale solidelor în domeniul micro şi macro. La realizarea unui anumit grad al activării mecanice, rol important are alimentarea de energie. O parte din energia alimentată este depozitată în solid şi măreşte astfel nivelul de energie al reţelei cristaline. În articol sînt discutate criteriile pentru alegerea celor mai adecvate maşini de sfărîmare extrafină şi parametrii adecvaţi ai maşinilor de mărunţire. Este dezvol-

tată o teorie nouă referitoare la bilanțul de energie în cazul proceselor de sfărîmare. O serie de exemple ilustrează faptul că diferiți parametri ai morilor și diferitele tipuri de mori pot influența în mod caracteristic rețeaua cristalină a solidelor. Sînt trase o serie de concluzii referitoare la aplicabilitatea diferitelor tipuri de mori de măcinare fină în funcție de cerințe

HEEGN, H., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr. 6 iun. 1990 p. 458.

E. B.

Densitatea de reticulare și rezistența la rupere ale rășinilor epoxidice. Prepolimerii epoxidici bifuncționali de bisfenol A sînt de largă utilizare. La temperatura ambiantă, ei pot fi solizi sau lichizi, funcție de masa lor moleculară (M). Autorii au studiat influența lui M a unor prepolimeri epoxidici asupra rezistenței la rupere manifestată de rășina de bisfenol A reticulată cu diaminodifenilsulfonă. De asemenea au fost studiate formulări modificate cu cauciuc. S-a constatat o descreștere a rezistenței la rupere cînd crește densitatea de reticulare. Adăugarea de cauciuc cauzează o mărire a rezistenței la rupere și o pondere mai mare a influenței lui M a prepolimerului. Probele de rupere au arătat o dependență complexă a rezistenței la rupere de densitatea de reticulare. Dispersiunea particulelor de gumă în rășină cauzează o mărire a rezistenței datorită formării unor microgoluri în zona apicală a defectului. Ruperea materialului este precedată de o creștere rapidă a volumului generat de coalescența microgolurilor.

LEVITA, G., CARROZZINO, S. și NARDUCCI, P., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 5, mai 1990, Supl. Ing. Chim. Ital., nr. 2, 1990, p. 22.

E. B.

Studii de modelare asupra catalazei și ligninazei. Au fost efectuate studii de modelare asupra a două hemenzime: catalază și ligninaza. Catalaza este o hemopeptidă capabilă să catalizeze dismutarea peroxidului de hidrogen la apă și oxigen molecular, cu viteze foarte mari (10^5 cicluri/s). Cu ajutorul unor complecși de mangan sau de fier cu un ligand proximal nelabil, care conține un atom de oxigen sau de azot, s-a stabilit influența acestui ligand la dismutarea peroxidului de hidrogen. Observațiile făcute au condus la sugestia că ligandul axial cu oxigen poate avea un rol posibil în catalază prin inhibarea oricărei activități de oxigenază a speciilor fier-oxo generate din peroxid de hidrogen. Ligninaza sau LIP este o glicoproteină cu un hem/moleculă de proteină. Expusă la numai 20 de echivalenți de peroxid de hidrogen LIB trece rapid în LIP III, o formă inactivă. Activitatea de peroxidază a ligninazei a fost modelată prin asocierea monopersulfatului de potasiu, cu rol de donor de oxigen, solubil în apă, la o porfirină de mangan sau de fier în soluție sau imobilizată pe o rășină schimbătoare de ioni. Activitățile catalitice au fost testate cu alcool veratrilic și o moleculă de arilglicerin-β- arileter, pentru a se putea observa capabilitatea de rupere a legăturilor $C_\alpha - C_\beta$ din lignină. Se conclude că complecșii metaloporfirinici de sinteză, ca modele de hemenzime, pot permite înțelegerea rolului pe care îl are ligandul tirosinato proximal în catalază și poate fi o posibilă alternativă pentru degradarea de tip peroxidază a ligninei.

MEUNIER, B., BELAI, R., ROBERT, A. MOMENTEAU, M. și LABAT, G., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 5, mai 1990, p. 433.

E. B.

Solvenți pentru imobilizare de enzime. Dat fiind importanța mare a enzimelor imobilizate în elaborarea unor biotehnologii moderne, există o preocupare intensă pentru elaborarea de sorbenți adecvați realizării acestei imobilizări. Pentru a realiza astfel de sorbenți cît mai ieftini se pot folosi deșeuri de la alte procese. Astfel se folosesc preparate proteinice solubile obținute din pene de păsări, eventual depuse pe suporturi anorganice rigide, deșeuri de țesături poliamidice prelucrate prin diferite metode de hidroliză parțială, urmată de reticulare cu compuși organici bifuncționali. Se descriu și metode de depunere directă de deșeuri cu structuri peptidice pe suporturi anorganice. Pe acești sorbenți se pot adsorbi enzime (se descriu variante de metode), care rămîn active mai mult de 10 zile, timp în care pot fi reutilizate de multe ori fără pierdere de activitate. Sorbenții astfel obținuți au fost folosiți la imobilizarea glucoamilazei și a peroxidazei, precum și în cromatografia de afinitate.

WOLSKI, T. și LOBARZEWSKI, J., Tech. Polonaise, nr. 6, 1989, p. 10.

I. A.

Polimerii biodegradabili. Materialele plastice din polimeri degradabili biologic sînt alternative interesante la polimerii existenți deoarece rezolvă problema distrugerii pe cale naturală. Inițial au fost considerați degradabili anumiți polimeri sensibili la radiații UV sau solubili în apă. Cu adevărat biodegradabili sînt apreciați în prezent polimerii de tip derivați din amidon sau polimerii bazați pe acizi carboxilici, care prezintă interes datorită prețului de cost redus pentru primii și, respectiv, posibilității obținerii prin fermentare. Poli [(D)-3-hidroxibutiratul] (PHB), unul dintre cei mai cunoscuți, are în prezent un preț destul de ridicat, ce nu permite folosirea sa pe scară largă. Avînd în vedere că prin degradarea sa biologică rezultă numai apă și CO_2, produsele pe bază de PHB își vor găsi desfacerea pe piață.

BUCHNER, M., HANGGI, U. J. și DRACK, H., Erdöl Erdgas Kohle 106, nr. 6, iun. 1990, p. 259.

T. S.

Considerații economice și energetice privind materiile prime fosile. Tranziția de la cărbune la petrol ca sursă de materii prime în industria chimică organică, după al doilea război mondial, a condus la o creștere imensă și diversificarea produselor finite. În prezent circa 10% din petrolul produs este folosit în acest scop. Pentru a se păstra petrolul pentru producerea de chimicale, trebuie folosit la obținerea energiei în mai mare măsură cărbunele, eventual via gaz de sinteză și/sau metanol. Metanolul este un carburant cu efecte favorabile asupra mediului în motoarele Otto și Diesel.

ASINGER, A., Erdöl Erdgas Kohle, 106, nr. 6, iun. 1990, p. 263

T. S.

Direcțiile dezvoltării tehnico-economice în industria chimică. Substanțe active și produse finite pentru protecția plantelor. Clasificînd produsele din titlu în ierbicide, insecticide și fungicide, în lucrare se prezintă efectele economice ale utilizării produselor pentru protecția plantelor (PPP), clasele chimice principale ale PPP, capacitățile de producție pe plan mondial. Se arată deverul de PPP al principalelor firme multinaționale în 1986. Sînt indicate date privind piața mondială de PPP și evoluția acesteia (în cantități și valori de producție), distribuția după regiuni geografice, grupe de plante protejate și între țările dezvoltate și cele în curs de dezvoltare. Lucrarea se încheie cu prezentarea direcțiilor actuale de cercetare și a prognozei în domeniul elaborării de substanțe active, a găsirii de noi căi de protecție a plantelor (de ex. prin metode biologice, aplicarea tehnologiei genetice ș.a.) și a unor metode noi de condiționare și/sau aplicare a PPP.

MOGYOORÓSY, GY., PONYI, I. și TÖMÖRDI, E., Magy. Kem Lapja, 45, nr. 3–4, mart.-apr. 1990, p. 151.

I. A.

Curățirea recipienților. Curățirea sau spălarea diferiților recipienți folosiți pentru o serie de produse de larg consum pune multiple probleme ecologice și tehnologice. Probleme de acest fel apar și în cazul recipienților pentru transportarea produselor chimice. Astfel, de ex., în contextul unor reglementări de protecție a mediului mai severe firma Hoechst a realizat în 1989, în orașul Frankfurt/Main, o instalație de spălare și curățire a recipienților, pentru nevoile proprii, în valoare de 11 mil. DM. Se discută problema alegerii mijloacelor de curățire și se descriu mai multe instalații pentru spălarea sticlelor. Pentru agenții activi de suprafață se cere în R.F.G. un grad de biodegradabilitate de cel puțin 80%. Se dau indicații privind biodegradabilitatea și formarea spumei pentru unele tenside folosite în scopul discutat.

BODE, A., Seifen-Ole-Fette-Wachse, 116, nr. 8, mai 1990, p. 322.

I. A.

Materiale polimere pentru instalaţii de desulfurare a gazelor de ardere — o evaluare a nivelului internaţional de cunoştinţe. Problema ce materiale răspund cel mai bine, din punct de vedere tehnic şi economic, cerinţelor este în strînsă legătură cu procedeul aplicat la desulfurarea gazelor de ardere precum şi cu compoziţia acestor gaze, legate la rîndul lor de natura suportului de energie. Pentru alegerea materialului cel mai adecvat intră în discuţie un spectru larg, care cuprinde metale, polimeri, materiale ceramice, electrografit etc. Articolul de faţă se referă la discutarea rezultatelor obţinute pe plan internaţional la aplicarea unor materiale polimerice la instaţii de desulfurizare a gazelor de ardere. Se atrage atenţia asupra a trei aspecte: protecţia unor suprafeţe de oţel din instalaţii de desulfurizare a gazelor de ardere prin folosire de cauciuc, prin folosirea într-o matrice de răşină a unor particule de sticlă în formă de solzi, obţinute prin sfărîmarea unor fibre de sticlă („glass flake"), precum şi prin folosirea unor răşini din esteri vinilici întărite cu fibre de sticlă. Toate aceste variante de materiale polimere s-au emancipat în decursul ultimului deceniu şi reprezintă o variantă eficace ca materiale aplicate în instalaţii de desulfurare a gazelor de ardere.

TEINHAERDT, K. G., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 7, iul. 1990, p. 307.

E.B.

Fibre optice: caracteristici şi aplicaţii. În ultimii cinci ani au avut loc schimbări esenţiale în industria fibrelor optice privind reducerea costurilor de producţie şi standardizare, sisteme de bază de aplicare mai versatile şi adoptarea unor tehnici pentru îmbinării şi terminaţii mai puţin complicate. Sînt prezentate tipurile de fibre optice cu indicarea domeniilor de utilizare, caracteristici mecanice şi de rezistenţă în timp, principalele sisteme electronice conexe şi posibilităţile de aplicare în industria chimică şi petrochimică.

POCHE, H., Hydroc. Process., **69**, nr. 5, mai 1990, p. 85.

T.S

Aplicarea unei noi tehnologii de ultrafiltrare sterilizabilă prin vapori pentru producţia apei apirogene. Se descrie o nouă metodă de ultrafiltrare bazată pe tehnologia membranară utilizîndu-se o nouă generaţie de membrabe UF, fibre goale cu perete dublu. Aceastea prezintă un strat activ pe faţa externă cu o structură intermediară sprijinită pe fiecare perete. Aceasta îi dă o rezistenţă fizică şi asigură imposibilitatea de trecere a impurităţilor, apa trecînd din interiorul către exteriorul fiecărei fibre. În sistemul UF, apa apirogenă este preparată în două etape. Prima, pe partea stîngă, este o buclă de mineralizare, în care apa brută este demineralizată înainte de a trece într-o sterilizare cu raze ultraviolete, după care intră într-o parte a buclei din oţel inoxidabil cuprinzînd o filtrare la 0,2 microni. Această buclă de apă demineralizată este recirculată continuu şi ea permite alimentarea la cerere, de-a lungul unei vane automatice, a unei cuve de stocare în electropoli inox cu un concept igienic. Plecînd de la acest stadiu, apa intră în faza a doua de tratament, fiind vehiculată în continuu de-a lungul unităţii Intercept UFPA şi a buclei de polisaj UF. Aproximativ 50% din apă alimentarază modulele ce servesc la baleiajul intern al fibrelor şi este recirculată sub formă de concentrat, cu un pasaj mic de purjare, care în acest caz precis este evacuat către cuva de stocare la demineralizare. Costurile de investiţie şi exploatare în cazul noii tehnologii sînt mai puţin crescute decît costurile de producţie a apei distilate şi tehnologia este perfect fiabilă.

Mc. BAIN, D.J.G., S.T.P. Pharma, **6**, nr. 4, apr. 1990, p. 257.

M.M

Tehnică modernă pentru determinarea granulometrică a pulberilor. Se descrie o tehnică utilizată în granulometrie care poate fi aplicată în toate cazurile. În cazul particulelor mai mici de 1μ se impune utilizarea sedimentării prin centrifuare, în care caz relaţiile aplicate relevă că, viteza de sedimentare a unei particule nu poate fi constantă, dar este proporţională cu distanţa pînă la centrul de rotaţie şi comportă o diluţie radială de care trebuie să se ţină cont. Avantajul aplicării acestei metode constă în faptul că: intervalul de măsură este de ordinul de mărime de 0,05—5 μm; nu este nevoie de standardizare; timpul de analiză nu este în general scurt; relevarea fotometrică se poate considera suficient de precisă. S-a studiat spectroscopia de corelare fotonică, cromatografia hidrodinamică, fracţionarea cîmpului de flux. Metoda propusă s-a confruntat cu diverse tehnici prin: corelare empirică şi corelare prin stabilire a unui factor de formă. Sînt reprezentate curbele de corelare obţinute pentru pulberea de wolfram şi de aluminiu, precum şi factorul de formă pentru aluminiul automatizat şi valoarea sfericităţii pentru tipuri de materiale comune.

BOTTAZZINI, N., Boll. Chim. Farm., **129**, nr. 1, ian. 1990, p. 4.

M.M.

Metode pentru estimarea stării cristalografice a unei pudre. Starea cristalină a unei pudre influenţează în mare măsură proprietăţile sale fizice, deci determinarea sa este foarte importantă. Metodele de determinare sînt numeroase şi fiecare furnizează informaţii particulare, dar incomplete. Deci, în general, este necesar să se recurgă la mai multe metode în paralel. În articol se analizează principalele metode de studiu şi în special se insistă asupra metodelor termoanalitice şi difracţiei de raze X în cazul căreia dîndu-se o serie de exemple. Principalele metode de studiere a cristalinităţii sînt: măsurarea densităţii; spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară; analiza entalpică diferenţială; razele X; microscopia electronică cu baleiaj. Studierea structurii cristalografice s-a efectuat prin: microscopie în lumină polarizată; metode termoanalitice; difracţie cu raze X. De asemenea, s-a studiat comportamentul unei substanţe în timpul comprimării prin fracturarea comprimatului, care se face după răcire în azot lichid, pentru a se evita deformările plastice în timpul fracturării.

FÜHRER, C., S.T.P. Pharma, **6**, nr. 5, mai 1990, p. 294.

M.M.

REVISTA DE CHIMIE

Nelia Mihăilă (redactor şef), Doina Barbos (redactor de rubrică)

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 37.25.93, telex 10944 ichim-

Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. C. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 38 53 55 sau 37 65 00 int. 148; cont virament 30.14.1.05.01 B.N. Română, filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administiratei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304.

Index alfabetic de autori pe anul 1990

A

Agachi, S. 4, p. 333; 5—6, p. 455
Albu, B., 2 p 150; 9, p. 703
Alecu-Căluşiţă, M. 5—6, p. 473
Alexandrescu, I. 5—6, p. 426
Amira C. 10, p. 802
Anca, I. S. 5—6, p. 469; 7—8, p. 612
Anghelache, I. 10, p. 802
Angheluţă, A. 3, p. 244; 7—8, p. 565
Anicăi, L. 7—8, p. 639
Arvay, Z. 5—6, p. 503
Avram, R. 11—12, p. 885

B

Babău, M. 9, p. 735; 11—12, p. 916
Balaure, P. 4, p. 320
Baron, E. 3, p. 229; 5—6, p. 496
Bartha, E. 5—6, p. 503
Bălbă, D. 10, p. 826
Bejan, C. 4, p. 370; 5—6, p. 439; 9, p. 713
Bejan, F. 1, p. 63
Beşa, M. 2, p. 159
Beu L. 1. p. 11
Bezdadea, M. 10, p. 809
Bodoga, P. 3, p. 281
Borbely, V 9, p. 731
Bornazi, C. 1, p. 15; 3, p. 234
Bota, I. 9, p. 691
Botar, A. 1, p. 19, 2, p. 134; 5—6, p. 434; 7—8; p. 562
Botea, M. 2, p. 173
Bozga, G. 7—8, p. 602
Braha, S, 7—8, p. 568
Brasat, G. 10, p. 834
Bucur, N. 7—8, p. 634

C

Catană, E. 9, p. 691
Cazac, C. 4, p. 366
Cazacu, R. 5—6, p. 503
Căluşaru, A. 1, p. 75
Cătuneanu., R. 4, p. 370; 5—6, p. 439; 7—8, p 586; 9, p. 713
Cepoiu, G. 2, p. 159; 3, p. 270; 5—6, p. 479; 7—8, p. 614
Ceterchi, G. 4, p. 340
Ciocăzanu, I. 1, p. 15; 3, p. 234
Ciolan, I. 7—8, p. 545
Ciora, P. 5—6, p. 507
Ciucanu, I. 9, p. 731
Chahal, O. 4, p. 329
Chiriac, G. 2, p. 173
Cîmpeanu, L. 4, p. 340
Cojocaru, S. 5—6, p. 469
Coman, V. 3, p. 281
Condeiu, C. 5—6, p. 503
Constantinescu, D. 2, p. 169; 7—8, p. 581
Constantinescu, J. 1, p. 77
Constantinescu O. 9, p. 727
Constantinescu, T. 3, p. 229; 5—6, p. 496
Contineanu, M. 1, p. 77; 4, p. 366; 9, p. 727; 10, p. 772
Cornea, L. 5—6, p. 507
Cornilescu, E. 10, p. 796
Cotora, E. 1, p. 5; 1, p. 11
Costescu, B. 10, p. 796
Cristea, P. 4, p. 340
Cristescu, C. 11—12, p. 885
Curteanu, C. 7—8, p. 586

D

Danciu, E. 7—8, p. 602
Danciu, V. 7—8, p. 799
Dăneţ, A. 1, p. 59; 4, p. 361; 5—6, p. 490; 7—8; p. 623
Dărăbanţu, M. 1, p. 5
Diaconescu, M. 5—6, p. 479; 7—8, p. 614
Diaconescu, R. 2, p. 144
Diaconescu, V. 2, p. 169; 7—8; p. 581
Diaconu, E. 9, p. 696
Diczig, I. 4, p. 333; 5—6, p. 455
Dobrovicescu A. 5—6, p. 448
Domuţ, G. 7—8, p. 558
Dumitrache, M. 7—8, p. 568
Dumitrescu, N. 2, p. 178; 4, p. 358
Dumitrescu, V. 2, p. 178; 4, p. 358
Duţă, I. 11—12, p. 885

F

Fărăianu, C. 3, p. 229; 5—6, p. 496;
Feroiu, V. 11—12, p. 872
Fetti, S. 1, p. 11
Fey, L. 1, p. 5
Filip, G. 6—7, p. 586
Fodor, C. 1, p. 5

G

Galasiu, I. 7—8, p. 577
Galasiu, R. 7—8, p. 577
Geană, D. 11—12, p. 872
Georgescu, A. 2, p. 138; 3, p. 248
Georgescu, O. 1, p. 63
Giurcăneanu, V, 9, p 691
Giurgiu, D. 3, p. 244; 7—8; p. 565
Gheorghe, P. 10, p. 786
Gheorghe, V. 5—6, p. 473
Grigorescu, D. 11—12, p. 916
Grigoriu, R. 10, p. 809
Grunwald, E. 7—8, p. 639

H

Hagiu, C. 2, p. 144
Hillebrand, M. 2, p. 129
Horn, M. 3, p. 252
Hopîrtean, E. 3, p. 252

I

Iancu, A. I. 5—6, p. 503
Iatan, R. 1, p. 67
Ichim, I. 10, p. 830
Ijac, G. 2, p. 159; 3, p. 270; 5—6, p. 479; 7—8, p· 614
Ilie, D. 4, p. 366
Ilie, S. 4, p. 366
Ion, R. M. 2, p. 129; 4, p. 312
Ionescu, C. 4, p. 356
Ionescu, M. 10, p. 796
Ionescu, M. S. 10, p. 796
Iosifescu, M. 2, p. 138
Ioviţă, V. 3, p. 237; 4, p. 384; 10, p. 813
Iovu, M. 10, p. 791
Ivănescu, C. 10, p. 834

J

Jinescu, V. V. 3, p. 209; 4, p. 305; 5—6, p. 409; 7—8, p. 541; 9, p. 677; 10, p. 769; 11—12, p. 898
10, p. 799; 11—12, p. 898
Jipa, S. 4, p. 366
Jugănaru, M. 1, p. 67
Julean, I. 7—8, p. 572

K

Kékédy, L. 10, p. 832
Krőbl, P. 3, p. 248
Kulin, M. 5—6, p. 487

L

Lazăr, D. 21, p. 125; 7—8, p. 568
Lazăr, M. 7—8, p. 612
Lazăr, M. I. 2, p. 125; 5—6, p. 469; 7—8, p. 568
Lăzărescu, I. 9, p. 700
Leancă, R. 4, p. 309
Leonard, S. 10, p. 786
Leonte, O. 10, p. 826
Lingvay, I. 7—8, p. 577; 9, p. 742
Luca, C. 1, p. 50; 5—6, p. 490; 7—8 p. 623; 9, p. 703
Luca, G. 9, p. 731
Luchian, N, 3, p. 244; 7—8; p. 565
Lungu, M. 9, p. 742

M

Mager, S. 1, p. 5
Magyar, L. 11—12, p. 893
Maior, O. 2, p. 119, 3, p. 223
Mandravel, C. 2, p. 129
Mangu, S. 10, p. 786
Manolescu, A. 10, p. 813
Marcu, G. 1, p. 19; 2, p. 134; 5—6, p. 434; 7—8, p. 562
Marcu. M. 3, p. 244; 7—8, p. 565
Marinescu, G. 10, p. 791
Mateescu, A. G. 9, p. 719
Mateescu, D. 9, p. 719
Mateescu, I. 9, p. 691
Mazilu, L. 4, p. 340
Mănăilă, R. 3, p. 237; 4, p. 384; 10, p. 813
Măruţoiu, C. 3, p. 281
Mezincescu, G. A. p. 813
Mihai, C. 4, p. 340
Mihalcea, I. 4, p. 366
Mihăescu, A. 2, p. 125
Mihăilă, G. 1, p. 50
Mihăileanu, C. 3, p. 270; 5—6, p. 479
Mircea, V. 4, p. 361
Mironov, V. 5—6, p. 434; 7—8, p. 562
Moga-Gheorghe, S. 1, p. 11; 3, p. 234
Moise, M. I. 5—6, p. 511
Muncaciu, V. 2, p. 159; 3, p. 270; 5—6, p. 479; 7—8, p. 614

N

Nacu, A. 10, p. 826
Nagy, I. 7—8, p. 602
Naşcu, H. 3, p. 276
Neacşu, C. 9, p. 703
Nechifor, G. 2, p. 150; 9, p. 703
Nechifor, M. 9, p. 703

Negoescu, E. 2, p. 173
Nedelcu, G. 11—12, p. 881
Nicola, A. 1, p. 11
Nicolae, A. 2, p. 119; 3, p. 223
Nicolescu, I. V. 11—12, p. 881
Nistor, L. 3, p. 237; 4, p. 384; 10, p. 813
Niță, M. 2, p. 173

O

Olea, M. 4, p. 345; 10, p. 799
Olinescu, R. 11—12, p. 865
Olteanu, B. 2, p. 113; 5—6, p. 414; 7—8, p. 548; 9, p. 683; 10, p. 775
Oprea, S. 2, p. 138
Oniciu, L. 4, p. 345; 10, p. 799
Orfanu, C. 10, p. 796

P

Papahagi, L. 11—12, p. 885
Paraschiv, N. 7—8, p. 591
Pasat, G. D. 11—12, p. 904
Pavel, A. 2, p. 155; 4, p. 375; 5—6, p. 487; 11—12, p. 907
Pătruț, A. 1, p. 19; 2, p. 134
Păunescu, M. 7—8, p. 629; 11—12, p. 898
Petrescu, S. 5—6, p. 429; 10, p. 816
Pică, E. M. 10, p. 832
Pincovschi, E. 11—12, p. 889
Pleșu, V. 7—8, p. 602
Pop, G. 4, p. 316
Pop, M. 4, p. 316
Popa, A. 1, p. 50
Popa, E. 3, p. 229; 5—6, p. 496
Popa, G. D. 10, p. 802
Popescu, G. 2, p. 150; 4, p. 320; 9, p. 703
Popescu, M. 1, p. 59
Popovici, I. 2, p. 125; 7—8; p. 568
Posteucă, R. 5—6, p. 473
Potlog, D. M. 2, p. 159; 3, p. 270; 5—6, p. 479
Pozdîrcă, D. 4, p. 329
Puică, C. 7—8, p. 634

R

Radcenco, V. 1, p. 40; 5—6, p. 448
Rădulescu, G. 5—6, p. 511
Rădulescu, N. 3, p. 244; 7—8, p. 565
Rădulescu, M. 2, p. 169
Rădulescu, S. 3, p. 229; 5—6, p. 496
Răileanu, D. 2, p. 125; 7—8, p. 568
Răzuș, A. C. 5—6, p. 503
Roman, L. 3, p. 281
Rugină, V. 2, p. 159; 3, p. 270; 5—6, 479; 7—8, p. 565
Rusnac, L. 7—8, p. 597; 9, p. 768
Russu, A. 2, p. 138
Rusu, D. 1, p. 34; 3, p. 265
Rusu, M. A. 7—8, p. 634
Rusu, V. 10, p. 834

S

Sandu, V. D. 7—8, p. 634
Savitescu, G. 5—6, p. 479; 7—8, p. 614
Savu, D. 11—12, p. 885
Savu, M. M. 10, p. 786
Sârbu, C. 3, p. 276
Sârghie, I. 10, p. 830
Săcărescu, L. 3, p. 244; 7—8, p. 565
Sălcianu, E. I. 11—12, p. 889
Săvulescu, A. 10, p. 786
Scînteie, M. 4, p. 345
Schmidt, L. 5—6, p. 507
Sebe, I. 4, p. 309; 5—6, p. 426; 7—8, p. 558; 9, p. 700
Segal, E. 2, p. 217
Setnescu, R. 4, p. 366
Sfințescu, C. 9, p. 691
Siminiceanu, I. 11—12, p. 923
Simion, C. 10, p. 830
Simon, Z. 5—6, p. 443
Sipoș A. 5—6, p. 511
Sidoș, V. 5—6, p. 511
Siteavu, M. 7—8, p. 639; 11—12, p. 916
Soare, M. 7—8, p. 581
Stanciu, I. 11—12, p.885
Stioca, L. 4, p. 370; 5—6, p. 439; 7—8, p. 586; 9, p. 713; 11—12, p. 893
Stoica, M. 1, p. 63
Strătulă, C. 11—12, p. 907
Szabo, S. 5—6, p. 511
Szentgyorgyi, P. 5—6, p. 511

Ș

Șerban, S. 3, p. 237; 4, p. 384; 10, p. 813
Șiclovan, T. 9, p. 768
Șimandan, T. 5—6, p. 421; 11—12, p. 977
Șomoghi, V. 5—6, p. 461
Ștefan, T. 7—8, p. 581
Ștefănescu, M. 1, p. 67
Ștefănescu, P. 5—6, p. 487

T

Tacă, C. D. 7—8, p. 629
Taşcă, M. 2, p. 125; 7—8, p. 568
Teodorescu, L. 2, p. 129; 4, p. 312
Teodorescu, V. 3, p. 237; 4, p. 384; 10, p. 813
Teodoru, S. 2, p. 169
Tița, D. 5—6, p. 443; 7—8, p. 572
Todea, I. 1, p. 25; 4, p. 348
Todincă, T. 9, p. 768
Todorov, D. 9, p. 731
Tomescu, C. 1, p. 63
Trifan, M. 9, p. 741
Tudose, R. Z. 1, p. 254;, p. 329; 4, p. 348
Tuduce, R. 4, p. 340
Tufă, C. 7—8, p. 586

U

Ursescu, E. 9, p. 696

V

Varga, M. 2, p. 138
Vasilescu, V. 1, p. 5
Vass, C. 4, p. 337
Văcărescu, I. 3, p. 244; 7—8, p. 565
Velter-Ștefănescu, M. 3, p. 237; 4, p. 384
Vîlcu, R. 10, p. 772
Vlase, A. 9, p. 696
Vlase, C. 9, p. 696
Vlădea, R. 4, p. 412; 7—8, p. 597; 9, p. 708; 11—12, p. 877
Vlăduțescu, R. 2, p. 165
Vlăsceanu, R. 5—6, p. 473
Vlassa, M. 3, p. 281
Volanschi, E. 2, p. 129

W

Woinaroschy, A. 7—8, p. 608; 9, p. 724; 10, p. 821

Z

Zărnescu, H. V. 7—8, p. 614
Zăvoianu, D. 1, p. 15; 3, p. 234
Zeriu, A. 7—8, p. 634

RUBRICI PERMANENTE

Biotehnologie *1*, 88 *2*, 191; *3*, 291; *4*, 392; *5—6*, 521; *7—8*, 644; *9*, 744; *10*, 837; *11—12*, 928

Brevete *1*, 10, 14, 18, 33, 39, 58, 66; *2*, 149, 158, 164; *3*, 216, 222, 228, 233, 236, 251, 256, 275, 280; *4*, 315, 357, 383; *5—6*, 425, 438, 502, 512; *7—8*, 567; 596, 622, 633, 643; *9* 712, 740; *10*, 820, 825, 836

Cronică *1*, 4, 90; *2*, 112, 194; *4*, 344; *7—8*, 638; *11—12*, 897, 922

Documentare *1*, 91; *2*, 194; *4*, 396; *5—6*, 524; *7—8*, 656; *9*, 755; *11—12*, 939

Index alfabetic pe autori și subiecte pe anul 1990 *1*, 100

Noutăți pe meridiane *1*, 80; *2*, 183; *3*, 283; *4*, 386; *5—6*, 513; *7—8*, 544, 580, 646, *9*, 747; *10*, 839; *11—12*, 931

Recenzii *2*, 124, 128, 137, 143; *4*, 336, 347, 385; *5—6*, 454 472, 523; *9*, 695; *10*. 850; 11—12, 871, 876, 903

Index alfabetic pe subiecte pe anul 1990

A

Absorbţia dioxidului de carbon în monoetanolamină 9, 708
Absorbţie, modelarea proceselor de ~ 7—8, 608
Acetilsalicilatul de magneziu, investigaţii 7—8, 568
bis-Acetoacetarilide, pigmenţi derivaţi de ~ 4, 309
Acid adipic, investigaţii cinetice 10, 834
Acid crizantemic, toxicologia intermediarilor 7—8, 634
Acid fosforic, tehnologia purificării 9, 713
Acid fosforic în reacţii de policondensare 5—6, 439
Acid gluconic, obţinere enzimatică 3, 229; 5—6, 496
Acizi aldonici, metode de analiză cantitativă 5—6, 503
Acizi dicarboxilici, intermediari pentru ~ 10, 834
Acizi fenilacrilici, investigaţii 3, 234
Acoperiri de plumb 4, 337
Acoperiri de zinc 7—8, 639; 9, 735
Acrilonitrilice, fibre ~, vopsire cu coloranţi oxazinici 5—6, 426
Acţionări electrice în instalaţii chimice 2, 159; 3, 270; 5—6, 474; 7—8, 614
Aderom — termoadezivi copoliamidici 4, 356
Adsorbanţi pe bază de alumine precalcinate 2, 138
Aer poluat, control analitic 10, 830
Agenţi de nucleaţie pentru stocarea energiei termice 4, 329
Alama în construcţia aparatajului electric 11—12, 916
Alcaloizi, separarea din ape 3, 281
n-Alcani sulfonaţi de sodiu, sinteză 11—12, 885
Aliaje de antifricţiune pentru motoare geotermale 4, 370
Aliaje de zinc, comportarea la coroziune 7—8, 639
Aliaje de zinc, investigaţii analitice 4, 358
Aliajul Zyrcaloi-4, coroziunea în medii acide 2, 169
Alumină, catalizatori pe bază de ~, determinarea spectrometrică a paladiului în aceştia 10, 826
Aluminiul în construcţia aparatajului electric 11—12, 916
Alumine precalcinate ca adsorbanţi şi suporturi catalitice 2, 138
Amestecarea în reactori trifazici 7—8, 597
Amestecuri, vezi: Sisteme
Amine secundare în reacţii de condensare ~, intermediari pentru obţinerea biscetoaminelor 10, 791
2-Amino-5-feniltiometoxi-acetanilida, sinteză 1, 11
Amoniac, investigaţii asupra catalizatorilor folosiţi în sinteza sa 4, 316
Analize, vezi trimiterile de la: Determinări, metodologie şi aplicaţii
Anhidrida ftalică, catalizator pentru obţinerea sa 4, 383
Anhidrida ftalică, preparare prin oxidarea *o*-xilenului 3, 237
Antihelmintice, intermediari de sinteză 1, 11
Antracen cocsochimic, oxidarea sa 9, 741
Aparate, vezi trimiterile de la: Instalaţii
Apă brută, demineralizare cu schimbători de ioni 2, 165
Ape reziduale, recuperarea molibdenului din acestea 7—8, 586
Ape reziduale, recuperarea proteinelor din acestea 10, 809
Ape reziduale, recuperarea substanţelor utile din ~ prin ultrafiltrare 2, 150
Asamblări cu flanşe, metodologia încercării 11—12, 898
Auxiliari pe bază de n-alcansulfonaţi de sodiu 11—12, 885
Avarierea unui rezervor tehnologic 11—12, 907
Azopigmenţi de condensare, preparare 7—8, 558
Azotat de amoniu, obţinerea directă din oxid de azot 2, 144

B

Bachelita, influenţa sa asupra coroziunii metalelor 11—12, 916
Baterii plumb-acid sulfuric, electrozi pentru ~ 9, 719
Baterii termochimice miniaturizate 4,430
Baze Schiff de la 5-formilvanilină 3, 223
Benziliden-14-benzimidazol-2-cetonitril, investigaţii 1, 15
Bifenilul în reacţii de condensare cu amine secundare 10, 791
Biogeneza 5—6, 521; 7—8, 644; 9, 744; 10, 837; 11—12, 928
Bioinformatica 1, 88; 2, 191; 3, 291; 4, 394
Bioluminescenţa, fenomen şi tehnică 11—12, 865
Biotehnologie, aplicarea ultrafiltrării în . . .2, 150
Biscetoamine cu acţiune farmacodinamică 10, 791
Boicil din Helleborus purpurascens 9, 731
Bronzuri bifazice pentru materiale de antifricţiune 4, 370
Butadiena, catalizatori pentru sinteza sa 11—12, 881

C

Calculator, aplicare pentru reprezentarea grafică a activităţii catalizatorului 4, 316
Calculatoare, vezi şi: Programe
Calculatorul în învăţământul de inginerie chimică 7—8, 602
Calculatorul în proiectarea sistemelor tehnice 7—8, 612
Calculatorul în proiectarea utilajelor, 5—6, 469
Calculul statistic ca metodă de determinare a zincului 4, 358
Calorimetrice, determinări ~ asupra reactivităţii nitrililor 1, 15
Carbură de calciu, modelarea procesului de obţinere 4, 333; 5—6, 459
Căldura de combustie şi de formare a unor acizi fenilacrilici 3, 234
Catalitică, activitate ~, investigaţii şi determinări 3, 217; 4, 316
Catalitice, suporturi ~ pe bază de alumină precalcinată 2, 138
Cataliza cu transfer interfazic, aplicaţii 5—6, 421; 11—12, 877
Catalizator pe bază de ferit de magneziu folosit în sinteza butadienei 11—12, 881
Catalizator pe bază de pentoxid de vanadiu pentru oxidarea o-xilenului 3, 237; 4, 384
Catalizatori pe bază de alumină, determinarea paladiului în aceştia 10, 826
Centrifuge, proiectarea tamburelor 1, 67
Ceramică pe bază de dioxid de staniu 7—8, 577
Ceramică supraconductoare pe bază de ytriu 7—8, 581
Cerneluri, vezi: Pigmenţi
Cetoamine, sinteză şi investigaţii 10, 791
Chemiluminescenţă, fenomen şi tehnică 11—12, 865
Ciclodextrine, compuşi de incluziune 1, 50
Cinetica obţinerii clorurii de calciu 4, 333
Cinetice, determinări ~ asupra catalizei cu transfer interfazic 11—12, 877
Cinetice, investigaţii ~ asupra flotaţiei ionice 11—12, 893
Cinetice, investigaţii ~ asupra formări monometiladipatului 10, 834
Cinetice, investigaţii ~ asupra radiolizei poliacrilamidei 10, 772
Cloramfenicol, intermediari pentru sinteza sa 1, 5
Cobalt, complecşi de mercaptobenztiazol cu ~ 1, 75
Cocsochimice, gudroane ~ extragerea fenolului din aceştia 9, 691
Coloane pentru absorbţia dioxidului de carbon 9, 708
Coloane de distilare pentru sisteme multicomponente 1, 34; 3, 265
Coloane de rectificare pentru separarea metilclorsilanilor 3, 244; 7, 565
Coloane cu talere pentru procese de absorbţie 7—8, 608
Colectori anionici pentru flotaţia cuprului 11—12, 893
Colectori cationici pentru flotaţia molibdenului 7—8, 586
Coloranţi metal complecşi pentru pielărie 10, 786
Coloranţi oxazinici, sinteză şi investigaţii 5—6, 426
Coloranţi în suspensie, purificarea prin ultrafiltrare 2, 150; 9, 703
Coloranţi, vezi şi: Pigmenţi; Reactivi analitici
Combustibili diesel, utilizarea uleiurilor şi monoesterilor organici vegetali în această calitate 10, 802
Complex ternar pentru determinarea zincului în aliaje 4, 358
Complexarea polietilenglicolilor cu diverşi cationi 5—6, 421
Compresoare, modelarea sistemului de conducte 5—6, 473
Conductivitatea termică a fluidelor, calculul coeficienţilor 10, 872
Copoliamidici adezivi, instalaţii de măcinare 4, 356
Coroziunea acoperirilor de zinc 7—8,

639; 9, 735
Coroziunea aliajelor de antifricţiune 4, 370
Coroziunea aliajului Zyrcaloi-4 în medii acide 2, 165
Coroziunea metalelor în prezenţa bachelitelor 11—12, 916
Coroziunea oţelurilor austenitice inoxidabile 1, 63
Coroziunea poliesterilor armaţi 5—6, 507
Criogenice, instalaţii ~ de măcinare 4, 356
Criogenice, instalaţii ~ de refrigerare 5—6, 448
Criptaţi anorganici în heteropolianioni complecşi 5—6, 434; 7—8, 562
Cromat de bariu, radioliza sa 1, 77
Cromatografică, determinarea ~ a stirenului şi α-metilstirenului 10, 830
Cromatografică, separare ~ a alcaloizilor din ape 3, 281
Cromatografice, investigaţii ~ asupra 2-amino-5-feniltiometoxiacetanilidei 1, 11
Cromatografice investigaţii ~ asupra helebrinei 9, 731
Cromatografice, investigaţii ~ asupra polietilenglicolilor 2, 173
Cromatografie, aplicarea energiei informaţionale în ~ 3, 276
Cromatografie, utilizarea compuşilor de incluziune în ~ 1, 50
Cronopotenţiometrice, investigaţii ~ asupra electrodului de argint 10, 832
Cupru, determinare prin injectare în flux 4, 360
Cupru, flotaţie cu colectori anionici 11—12, 893

D

Demineralizarea apei cu schimbători de ioni 1, 165
Detergenţi pe bază de n-alcansulfonaţi de sodiu 11—12, 885
Determinări, metodologie şi aplicaţii; vezi: Calculul statistic; Calorimetrie; Cinetică; Cromatografie; Cronopotenţiometrie; Difracţie de raze X; Electrochimice, determinări ~; Grafice, determinări ~; Gravimetrie; Injectare în flux; Luminescenţă; Mecanice, încercări ~; Microscopie electronică; Radiodializă; Rezonanţă; electronică de spin; Spectrale, determinări ~; Termochimice, determinări ~; Termodiferenţiale, determinări ~; Termogravimetrie; Tinctoriale, determinări ~; Titrimetrie; Toxicologie; Turbidimetrie.
Dextrine, compuşi de incluziune 1, 50
p,p'-Diaminodibenzil reactor pentru sinteza sa 4, 345
p,p'-Diaminodibenzil, sinteză electrochimică 10, 799
Difenilamina, bioluminescenţa sa sub acţiunea radiaţiilor ionizante 4, 366
Difracţia de raze X în investigaţii asupra acetilsalicilatului de metil 7—8, 568
Difracţia de raze X în investigaţii asupra derivaţilor rutozidului 2, 125
Difracţia de raze X în investigaţii asupra pentoxidului de vanadiu 3, 237
Difracţia de raze X în investigaţii asupra polifosfatului catenar 5—6, 439
Dioxani substituiţi ca intermediari pentru cloramfenicol 1, 5
Dioxid de carbon, absorbţia în soluţii de carbonat de potasiu 7—8, 608
Dioxid de carbon, coloane de absorbţie pentru ~ 9, 708
Dioxid de staniu, ceramică pe bază de ~ 7—8, 577
Dioxid de sulf, reducere cu oxid de carbon 11—12, 889
Dioxid de titan, investigaţii 10, 813
Dioxigen, heteropolianioni transportori de ~ 1, 19; 2, 134
Distilarea lemnului, valorificarea gudroanelor rezultate din proces 2, 119,

E

Echilibru lichid-vapori în sisteme unare 3, 257
Electric, aparataj ~ coroziunea componenţilor metalici 11—12, 916
Electrice, acţionări ~ în procese tehnologice 2, 159; 3, 270; 5—6, 479; 7—8, 614
Electrochimic, reactor ~ pentru sinteza p-p'diaminodibenzilului 4, 345; 10, 795
Electrochimice, baterii ~ miniaturizate 4, 340
Electrochimice, investigaţii ~ asupra ceramicii pe bază de dioxid de staniu 7—8, 577
Electrochimice, investigaţii ~ asupra ceramicii pe bază de ytriu 7—8, 581
Electrochimice, investigaţii ~ în flotaţia molibdenului 7—8, 586
Electrod de argint, investigaţii cronopotenţiometrice 10, 832
Electrozi membrană plumb-selectiv 3, 252
Electrozi pentru baterii plumb-acid sulfuric 9, 819
Electrozi ceramici pe bază de dioxid de staniu 7—8, 577
Electrozi poroşi acoperiţi cu plumb 4, 337
Energia critică în mecanica ruperii materialelor 3, 209; 4, 305; 5—6, 409; 7—8, 541; 9, 677; 10, 769
Energie informaţională, aplicaţii în cromatografie 3, 276
Energie solară, conversiune în energie chmică 2, 129
Energie solară, sensibilizatori de conversiune fotochimică 4, 312
Energie termică, stocarea sa 4, 329
Entropie informaţională, aplicaţii în cromatografie 3, 276
Entropie, principiul generării minime 1, 40
Enzimatică, oxidare ~ a glucozei 3, 229; 5—6, 496
Enzimatice, reacţii ~, bioluminescenţa 11—12, 868
Esteri organici vegetali în calitate de combustibil diesel 10, 802
Etanol, echilibru lichid-vapori 3, 257
Eteri polioxietilenici, complexare cu diverşi cationi 5—6, 421
Etilsuccinat de eritromicină, preparare 9, 696
Euristică, căutare ~ în sinteza coloanelor de distilare 1, 34; 3, 265
Energia ca bază în analiza termochimică 1, 40
Extracţia lichid-lichid cu solvenţi nemiscibili 10, 821

F

4-Fenil-1,3-dioxani substituiţi, intermediari pentru cloramfenicol 1, 5
1-Fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonă, investigaţii 10, 796
Fenolformaldehidice, răşini ~, influenţa asupra coroziunii metalelor 11—12, 916
Fenoli, extracţie din resurse cocsochimice 9, 691
Ferit de magneziu în calitate de catalizator 11—12, 881
Fibre acrilonitrilice, coloranţi oxazinici pentru ~ 5—6, 426
Fibre de sticlă în armarea poliesterilor 5—6, 507
Fier, catalizator de ~, reprezentarea activităţii sale 4, 316
Filtrarea prin membrană 2, 150; 9, 703; 10, 809
Flotaţia cuprului cu colectori anionici 11—12, 893
Flotaţia aplicată la recuperarea molibdenului din ape reziduale 7—8, 586
Fluide, calculul proprietăţilor de transport 11—12, 872
Fluidizare cu contact diferenţial 1, 25; 4, 348
Fluide, vezi şi: Sisteme
5-Formilvanilina, intermediar pentru baze Schiff 3, 223
5-Formilvanilina, sinteză din guaiacol 2, 119
Fotodegradarea sensibilizatorilor porfirinici 4, 312
Fotosensibilizatorii porfirinici în stocarea energiei solare 2, 129

G

Gaze, staţii de comprimare 5—6, 473
Gaze în sisteme multicomponente, vezi: Sisteme
Geotermale, motoare ~, aliaje pentru construcţia lor 4, 370
Gluconat de calciu prin oxidarea enzimatică a glucozei 3, 225; 5—6, 596
δ-Gluconolactonă, obţinere prin oxidarea enzimatică a glucozei 3, 229; 5—6, 496
Glucoză, ca intermediar pentru obţinerea acidului gluconic 3, 229; 5—6, 496
Glaucosil, aplicarea tratamentului hidrotermal 3, 248
Glicozide cardiotonice, investigaţii cromatografice 9, 73
Grafică, metodă ~ de determinare a zincului 4, 358
Grafit, electrozi de ~ acoperiţi cu plumb 4, 337
Gravimetrice, determinări ~ asupra coroziunii 1, 63
Guaiacol, reacţii de formilare 2, 119

H

Helebrina, investigaţii cromatografice 9, 731
Heteropolianioni complecşi cu criptat anorganic 5—6, 434; 7—8, 562
Heteropolianioni transportori pentru dioxigen 1, 19; 2, 134
Hidrotermal, tratament ~ în obţinerea silicei active 3, 248

I

Incluziune, compuşi de ~ în cromatografie 1, 50
Informatic, sistem ~ în calculul utilajelor 5—6, 469
Informatic, sistem ~ pentru proiectări tehnologice 7—8, 612
Injectarea în flux în determinări analitice 4, 360; 5—6, 490; 7—8, 623
Instalaţii şi procese, vezi: Acţionare electrică; Antifricţiune, materiale de ~; Asamblare cu flanşe; Avarii;

Calculatorul în proiectare; Centrifuge; Coloane de distilare; Coroziune; Criogene, sisteme ~ ; Filtrare; Flotaţie; Fluidizare; Geotermie; Electric, aparataj ~ ; Măcinare; Mecanica ruperii materialelor; Mecanice, încercări ~ ; Membrane; Purificare; Recipiente; Rectificare; Refrigeratoare, Rezervoare; Siguranţa anticolaps; Termodinamice, sisteme ~ ; Ultrafiltrare; Şicane radiale.
Inteligenţa artificială în sinteza coloanelor de distilare 1, 34; 3, 265

Î

Încercarea nedestructivă a oţelului 5—6, 487
Încercări mecanice, vezi: Mecanice, încercări ~
Îngrăşăminte chimice, acţionarea electrică a unor instalaţii tehnologice 2, 159; 3, 270; 5—6, 484; 7—8, 614
Îngrăşăminte chimice, tehnologia azotatului de amoniu 2, 144
Învăţămîntul de inginerie chimică, aplicarea calculatoarelor 7—8, 669

L

Lioluminescenţa difenilaminei iradiată cu radiaţii ionizante 4, 366
Luminescenţa în determinări analitice 11—12, 865

M

Magneziu, ferit de ~, catalizator 11—12, 881
Marketing, produse de prelucrarea ţiţeiului 3, 113; 7—8, 548
Măcinare, instalaţii criogene de ~ 4, 356
Mecanica ruperii materialelor 3, 209; 4, 305; 5—6, 409; 7—8; 541; 9, 677; 10, 769
Mecanice, încercări ~ asupra asamblărilor cu flanşe 11—12, 898
Mecanice, încercări ~ asupra rezervoarelor tehnologice 11—12, 907
Mecanice, încercări ~ asupra şicanelor radiale 11—12, 904
Medicamente, vezi: Acetilsalicilat de magneziu; Antihelmintice; Biscetoamine cu acţiune farmacodinamică; Boicil; Cloramfenicol; Etilsuccinat de eritromicină; Glicozide cardiotonice; Gluconat de calciu; Rutozil.
Membrană pentru electrod plumb-selectiv 3, 252
Membrane anionice eterogene 5—6, 511
Membrane semipermeabile de ultrafiltrare 10, 809
Membranele în procesele de separare 2, 150; 4, 320
Membranele în procese de ultrafiltrare 2, 150; 9, 730
Mercaptobenztiazol, complecşi de cobalt cu ~ 1, 75
Mercur, determinare spectrofotometrică 1, 59
Metanol, echilibru lichid-vapori 3, 257
Metilclorsilani, separare prin rectificare 3, 244; 7—8, 565
α-Metilstiren, determinări în aer poluat 10, 130
Microscopia electronică în investigaţii asupra pentoxidului de vanadiu 3, 237
Microscopia electronică în investigaţii asupra rutozidului 2, 125
Microscopia electronică scanning în studiul electroformării electrozilor 9, 714
Modelarea dinamică a curgerii solidelor prin fluidizator 1, 25; 4, 348
Modelarea dinamică a extracţiei lichid-lichid 10, 821
Modelarea dinamică a proceselor de absorbţie 7—8, 608; 9, 724
Modelarea matematică a dizolvării soluţiilor solide 10, 816
Modelarea matematică a funcţionării şicanelor radiale 11—12, 904
Modelarea matematică a obţinerii carburii de calciu 4, 333; 5—6, 455
Modelarea matematică a sistemului de conducte în compresoare 5—6, 473
Molibden, recuperare din ape reziduale 7—8, 586
Monoetanolamina ca absorbant pentru dioxid de carbon, 9, 708
Monometiladipat, investigaţii cinetice în prepararea acestuia 10, 834

N

Nitril, structură şi investigaţii 1, 15
Nucleaţie, agenţi de ~ pentru stocarea energiei termice 4, 329

O

Optimizarea instalaţiei criogene de refrigerare 5—6, 448
Optimizarea preparării etilsuccinatului de eritromicină 9, 696
Optimizarea reducerii p,p'-dinitrodibenzilului 10, 799
Optimizarea sintezei 2-amino-5-feniltiometoxiacetanilidei 1, 11
Optimizarea sintezei ureii 11—12, 923
Optimizarea sulfoxidării alcanilor 11—12, 885
Oţeluri inoxidabile austenitice, comportarea la coroziune 1, 63
Oţeluri, încercări nedestructive 5—6, 487
Oţelurile în construcţia aparatajului electric 11—12, 916
Oxazinici, coloranţi ~, sinteză şi investigaţii 5—6, 426
Oxigen molecular heteropolianionic, transportori de ~ 1, 19; 2, 134
Oxizi de azot, obţinerea directă a azotatului de amoniu din ~ 2, 144

P

Paladiu, determinarea sa spectrometrică în catalizatori 10, 826
Petroliere, produse ~ date conjuncturale 2, 113; 7—8; 548
Petroliere, produse ~ tehnologie 5—6, 414; 7—8; 548; 9, 683; 10, 775
Pervaporaţia — tehnica de separare prin membrane 4, 320
Pigmenţi derivaţi de la bis-acetoacetarilide 4, 309
Pigmenţi derivaţi de la 4-N, N'-dietilsulfonamido-2-metoxi-5-metilanilină 9, 700
Pigmenţi diazoici de condensare 7—8, 558
Pielărie, coloranţi metal-complecşi pentru ~ 10, 876
Pirazolonici, derivaţi ~ investigaţii 10, 796
Platină, catalizatori de ~ 3, 217
Plumb, acoperiri de ~ 4, 337
Plumb, electrod membrană selectiv de ~ 3, 252
Poliacrilamidă, investigaţii spectroscopice 9, 727
Poliacriamidă, radioliza acesteia 10, 772
Poliesteri armaţi, comportare la coroziune 5—6, 507
Polietilenglicol, complexare cu diverşi cationi 5—6, 421
Polietilenglicol, investigaţii cromatografice, 2, 172
Polifosfat de sodiu catenar 6—7, 439
Poliuretani, intermediari pentru obţinerea lor 10, 799
Poluanţi atmosferici, control analitic 10, 838
Porfirinici, fotosensibilizatori ~ în conversia energiei solare 2, 129
Porfirinici, sensibilizatori ~, fotodegradarea lor 4, 312
Potenţiometrie, vezi: Electrochimice, determinări ~
program de calcul al proprităţilor de transport la fluide 11—12, 872
Program pentru reprezentarea activităţii catalitice 4, 316
Programe, vezi şi: Calculatoare
Proteine, recuperare din ape reziduale 10, 809
Proiectare, vezi trimiterile de la: Instalaţii
Promotori statici de amestecare în reactoare trifazice 7—8, 597
Purificarea acidului fostoric 9, 713

R

Radioliza cromatului de bariu 1, 77
Radioliza poliacrilamidei 10, 778
Rafinării, procese şi instalaţii 2, 243; 5—6, 414; 7—8; 548; 9, 683; 10, 10, 775
Răşini fenolformaldehidice, influenţa lor asupra coroziunii metalelor 11—12, 916
Răşini schimbătoare de ioni pentru demineralizarea apei 2, 165
Răşini siliconice, metilclorsilanii ca intermediari pentru ~ 3, 244; 7—8, 565
Reactivi analitici — Rodamin B, în determinarea mercurului 1, 59
Reactivi de uz electronic, prelucrare prin ultrafiltrare 2, 150
Reactor electrochimic pentru sinteza p,p'-diaminodibenzilului 4, 345; 10, 799
Reactor pentru obţinerea carburii de calciu 5—6, 455
Reactor trifazic cu promotori statici de amestecare 7—8, 597
Recipiente paralelipipedice cu planşe dreptunghiulare 7—8, 629
Rectificarea ca proces de separare a metilclorsilanilor 3, 244; 7—8, 565
Recuperarea molibdenului din ape reziduale 7—8, 586
Recuperarea proteinelor din ape reziduale 10, 809
Refrigerare, instalaţii de ~ cu azot 5—6, 448
Rezervor tehnologic, avarierea în exploatare 11—12, 907
Rezonanţă electronică de spin în investigaţii asupra pentoxidului de vanadiu 3, 237
Rodamin B în determinarea mercurului 1, 59
Rutozidul, investigaţii 2, 125

S

Schimbător de ioni pentru demineralizarea apei 2, 165
Schimbător de ioni, membrane anionitice eterogene 5—6, 511
Schimbători de ioni în analiza acizilor aldonici 5—6, 503
Semiconductor ceramic pe bază de dioxid de staniu 7—8, 577
Sensibilizatori porfirinici, degradarea acestora 4, 312
Senzori de oxigen, investigații asupra electrodului de argint 10, 832
Separarea alcaloizilor din ape 3, 289
Separarea prin membrane 2, 150; 4, 370; 9, 703
Separarea metilclorsilanilor prin rectificare 3, 244; 7—8, 565
Separarea prin ultrafiltrare 2, 150
Siguranța anticolaps a instalațiilor chimice și petrochimice 2, 155
Siguranță, coeficient de ~ 4, 375
Silicagel R, utilizarea în cromatografie 3, 281
Silice activă prin tratamentul hidrotermal al glaucosilului 3, 248
Siliconice, rășini ~ metilclorsilanii ca intermediari pentru obținerea lor 3, 244; 7—8, 565
Sisteme bicomponente, investigații termodinamice 5—6, 461
Sisteme multicomponente, calculul temperaturii de fierbere 5—6, 541
Sisteme multicomponente, coloane de distilare pentru ~ 1, 34; 3, 265
Sisteme ternare, date de echilibru 5—6, 429;
Sisteme ternare, dizolvarea soluțiilor solide 10, 816
Sisteme unare, echilibre lichid-vapori 3, 257
Solcorom — coloranți metal complecși 10, 786
Spectrale în IR, investigații ~ asupra acetilsalicilatului de magneziu 7—8, 568
Spectrale în IR și UV, investigații ~ asupra biscetoaminelor 10, 791
Spectrale în IR, investigații ~ asupra complecșilor de cobalt cu mercaptobenztiazol 1, 75
Spectrofotometrice, investigații ~ asupra fotosensibilizatorilor porfirinici 2, 129
Spectrale în IR și VIZ, investigații ~ asupra heteropolianionilor 1, 19; 2, 134
Spectrale în IR și UV, investigații ~ asupra pigmenților derivați de bisacetoacetarilide 4, 309
Spectrale în UV, investigații ~ în sinteza 2-amino-5-feniltiometoxiacetanilidei 1, 11
Spectrale în UV, investigații ~ asupra sulfoxidării alcanilor 11—12, 885
Spectrofotometrică, determinare ~ a mercurului 1, 59
Spectrofotometrică, determinare ~ a stirenului și α-metilstirenului 10, 830
Spectrometria de absorbție atomică în determinarea paladiului 10, 826
Spectrometrice, investigații ~ asupra reacției zincului în sisteme ternare 2, 178
Spectroscopia în IR și UV — VIZ în analiza azopigmenților 7—8, 558
Spectroscopia în IR în investigații asupra coloranților oxazinici 5—6, 426
Spectroscopia RMN în investigații asupra poliacrilamidei 9, 727
Stiren, determinare în aer poluat 10, 830
Staniu, dioxid de ~ în materiale ceramice 7—8, 577
Staniu, în aliaje cu ytriu, pentru materiale de antifricțiune 4, 370
Sulfat de potasiu, investigații asupra procesului de obținere 5—6, 429
Supraconductori ceramici, investigații 7—8, 581

Ș

Șicane radiale, modele de încercare 11—12, 909

T

Tambure de centrifuge 1, 67
Tensioactivi, agenți ~, n-alcansulfonat de sodiu 11—12, 885
Termoadezivi copoliamidici, instalații de măcinare pentru ~ 4, 356
Termochimice, baterii ~ miniaturizate 4, 340
Termodiferențiale, investigații ~ asupra aluminei precalcinate 2, 138
Termodinamice, investigații ~ în sisteme bicomponente 5—6, 461
Termodinamice, sisteme ~, studii 1, 40
Termogravimetrică, determinare ~ a oxidului feric 11—12, 881
Termogravimetrică, determinare ~ a oxidului de magneziu 11—12, 881
Termogravimetrice, investigații, ~ asupra acetilsalicilatului de magneziu 7—8, 568
Termogravimetrice, investigații ~ asupra aluminei precalcinate 2, 138
Tiocianat bazic de plumb, investigații 5—6, 443; 7—8, 572
Tiouree, compuși de incluziune 1, 50
Titan, dioxid de ~ investigații 10, 813
Titan, investigații electrochimice 9, 742
Titrimetrică, analiză ~ a acizilor aldonici 5—6, 503
Toxicologică, analiză ~ a intermediarilor acidului crizantemic 7—8, 634
Transfer de masă la dizolvarea soluțiilor solide 10, 816
Transferul interfazic în procese de cataliză 11—12, 877
Turbidimetrice, determinări ~ asupra membranelor semipermeabile 10, 809

Ț

Țiței, date conjuncturale 2, 113; 7—8, 548
Țiței, prelucrare 2, 213; 5—6, 414; 7—8, 548; 9, 685; 10, 775

U

Uleiuri în calitate de combustibil diesel 10, 802
Ultrafiltrarea prin membrane 9, 703; 10, 809
Ultrafiltrarea ca proces de separare 2, 150
Uree, compuși de incluziune 1, 50
Uree, optimizarea sintezei 11—12, 923
Utilaje, vezi trimiterile de la: Instalații

V

Valorificarea gudroanelor de la distilarea lemnului 1, 119
Vanadiu, pentoxid de ~ în sisteme catalitice 4, 384
Vanadiu, pentoxid de ~, obținere 3, 237
Vanilina, intermediar în sinteza bazelor Schiff 3, 223
Vanilina, sinteză din guaiacol 2, 119
Vionit — rășini schimbătoare de ioni pentru demineralizarea apei 2, 165
Viscozitatea fluidelor, calculul coeficienților de ~ 11—12, 872
Vopsele vezi: Pigmenți

X

o-Xilen, oxidare catalitică 3, 237; 4, 384

Y

Ytriu în aliaje cu staniu pentru materiale de antifricțiune 4, 370
Ytriu, supraconductori ceramici pe bază de ~ 7—8, 581

Z

Zinc, comportarea la coroziune a acoperirilor de ~ 7—8, 639; 9, 735
Zincul în aliaje, studii analitice 4, 358
Zincul în construcția aparatelor electrice 11—12, 916
Zincul în sistem ternar, investigații spectrometrice 2, 178
Zirconiu, aliaje de ~, coroziunea în medii acide 2, 165
Zyrcaloi-4 coroziunea în medii acide 2, 169

V. A.

TITLURI DE CĂRȚI RECENZATE

Activarea mecanică a mineralelor prin măcinare: pulverizarea și morfologia particulelor 9, 695
Analiza prin fluorescență de raze X. Aplicarea în laboratoare uzinale 4, 336
Asigurarea informațională a cercetării și dezvoltării 5—6, 472
Chimia echilibrului combinațiilor complexe 5—6, 523
Dicționarul de chimie Mc Graw-Hill 2, 124
Enciclopedia de chimie a lui Van Nostrand Reinhold 2, 137
Fotosinteza — transducția energiei 2, 143
Manualul de chimie al lui Lange 2,128
Monomeri de sinteză, vol I și II 4, 347, 385
Pregătirea termochimică a materiilor prime pentru fabricarea fosforului prin metoda electrotermică 5—6, 454

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1991

LA PUBLICAŢIILE

revista de chimie

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA;

.P.A.C. – Administraţia; Bucureşti, str. C. Bosianu nr. 27 – 29, sector 4, telefon; 385355 sau 376500, int., 148 cont virament; 30.14.1.05.01. B.N. Română, filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

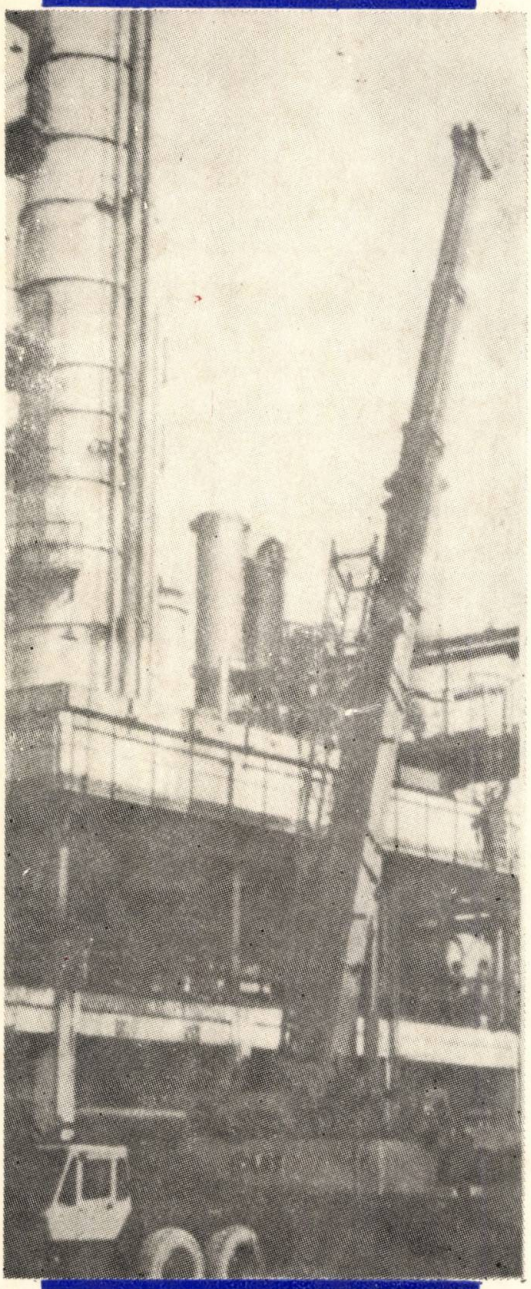
RÉDACTION:

Roumanie—Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12—202 téléph. 37.25.93, telex 10944 ichim

Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376—prsfir Bucarest 64—66, Calea Griviţei, Roumanie

COMREP-SA

CONSTRUCTII MONTAJE SI REPARATII IN PETROCHIMIE PLOIESTI



EXECUTA:

- PROIECTE SI TEHNOLOGII DE REPARATII SI REVIZII LA CONSTRUCTII, UTILAJE INSTALATII
- PROIECTE SI TEHNOLOGII DE MODERNIZARI LA INSTALATII SI UTILAJE
- REPARATII CAPITALE LA CONSTRUCTII
- REPARATII CAPITALE LA UTILAJE TEHNOLOGICE SPECIFICE INDUSTRIEI PETROCHIMICE
- REVIZII LA INSTALATII TEHNOLOGICE
- REVIZII LA UTILAJE TEHNOLOGICE
- CONTROL NEDISTRUCTIV LA UTILAJE SI CONDUCTE
- MASURATORI DE GEOMETRIE SI GROSIMI LA UTILAJE TEHNOLOGICE
- TRATAMENTE TERMICE DUPA SUDARE LA CONDUCTE SI UTILAJE
- MODERNIZARI DE INSTALATII SI UTILAJE

• ADRESA
str. 23 AUGUST 32
• TELEFON
25052; 25053
• TELEX
19327
PLOIESTI

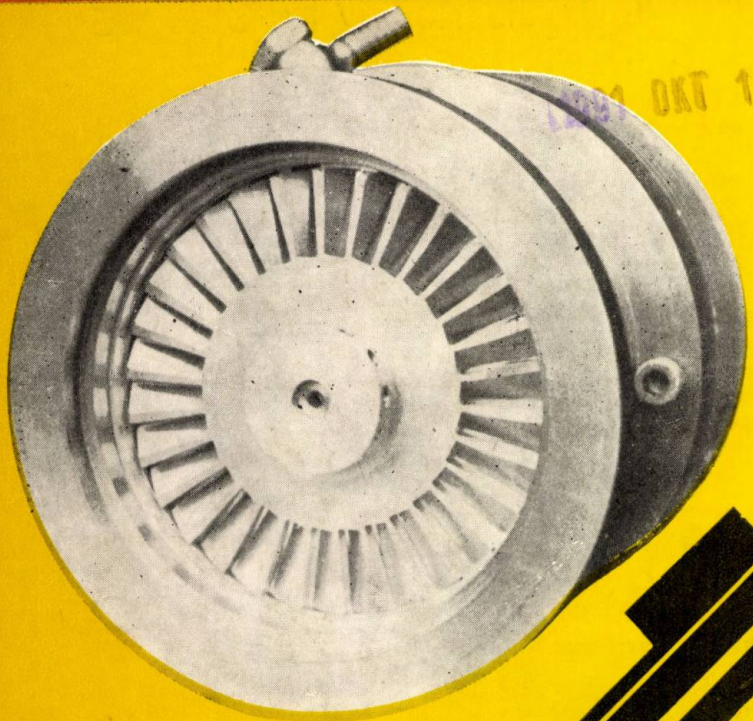
BY WAY OF „G" PLANT TO HIGH VACUUM

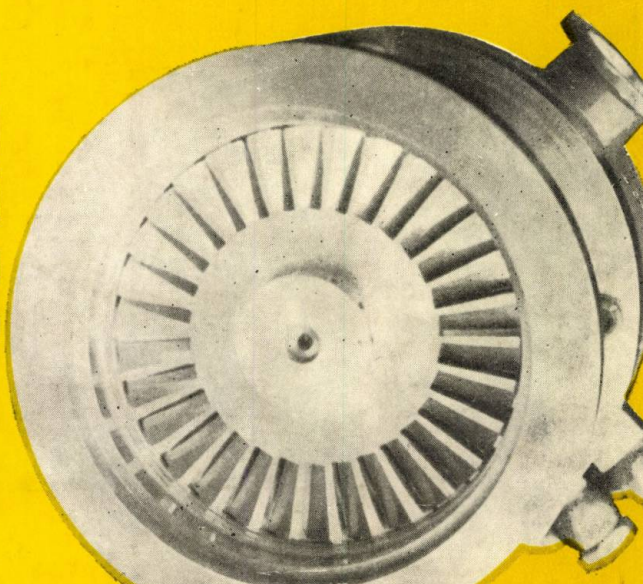
The simplest way to produce high vacuum

New turbo programme provides
—PTM 100
—PTM 300

Application range
of Turbomolecular Pumps
— Mass spectrometry
— Leak detectors
— Plasma etching
— Laboratory applications
— Thin film products
— Electronic industry

"G" Plant 1000—Rm. Vilcea C.P. 10

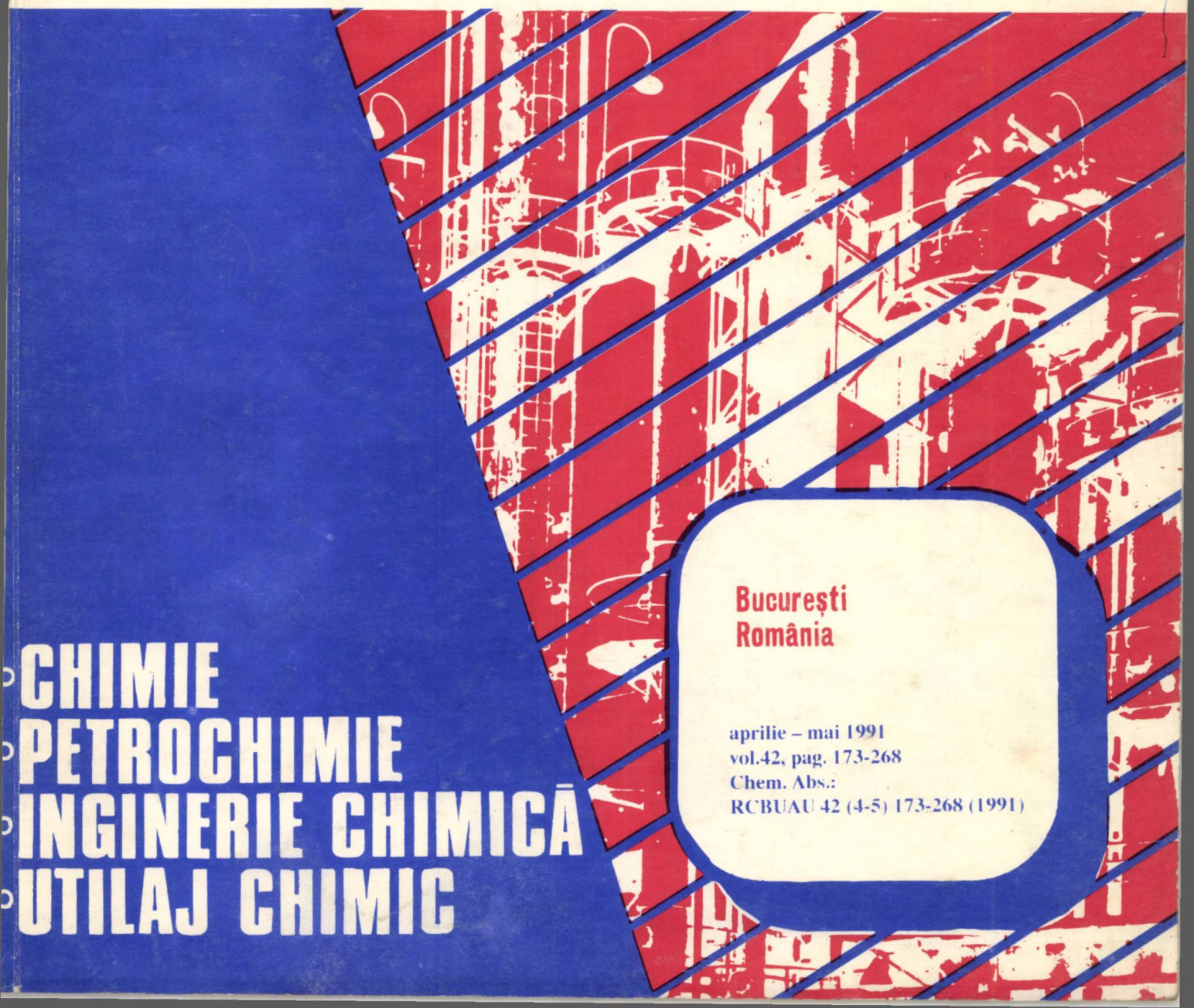




E 1446

4-5 ·91

REVISTA DE CHIMIE



- CHIMIE
- PETROCHIMIE
- INGINERIE CHIMICĂ
- UTILAJ CHIMIC

București
România

aprilie – mai 1991
vol.42, pag. 173-268
Chem. Abs.:
RCBUAU 42 (4-5) 173-268 (1991)

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1992

LA PUBLICAŢIILE

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utiiaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S. A.: Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, sector VI, telefon 37.65.00, int. 148 sau 37.25.93, cont virament:301.45.07.01 B.C. Română, Filiala sector VI.

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

Abonnements par:
CHIMINFORM DATA S. A. ROUMANIE - BUCAREST, 139, Calea Plevnei, secteur VI, 77131, C.P. 12-202, compte de virament: 301.45.07.01 B.C.R., filiale secteur VI, côut d'un abonnement: 125 $ - REVISTA DE CHIMIE, et 60 $ - Materiale Plastice.

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

aprilie – mai 1991
vol.42, pag. 173-268
Chem. Abs.:
RCBUAU 42 (4-5) 173-268 (1991)

4 – 5

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (Preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (Vicepreşedinte)

RADU ACATRINEI; EMILIAN ANGELESCU; VIRGILIU BĂNCILĂ; GHEORGHE BRANIŞTE; VIORICA DOBRESCU; MIRCEA GHEORGHIU; ADRIAN GRIGORESCU; EMIL GEORGESCU; IONEL HAIDUC; GRIGORE HARJA; VALERIU JINESCU; DUMITRU MARGHITA; LUCIAN MOŢIU; TEODOR MĂCEAN; ADRIAN MĂGUREANU; OLIVIU POPA; IOAN PREJMEREANU; MARIN RĂMNEANŢU; CORNEL TODIREANU; RODICA VÎLCU; RADU VLĂDEA; ION ZGÎIA; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (Redactor şef); DOINA BARBOS (Redactor de rubrică)

G.NEDELCU şi I.V.NICOLESCU
Oxidehidrogenarea n-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită. III. Influenţa condiţiilor de tratament termic asupra activităţii catalizatorului MgO.2Fe2O3 177

G.NEDELCU, I.V.NICOLESCU şi E.ANGELESCU
Oxidehidrogenarea n-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu. IV. Activitatea catalitică a feritei de magneziu cu adaosuri 182

I.PREJMEREANU
Bazele fizice de acţiune ale albitorilor optici 187

I.PONORAN, C.G.CĂLIN şi P.SÂRBU
Aspecte privind sinteza aminelor terţiare - materii prime pentru obţinerea unor auxiliari textili 194

G.BORA, L.BEU, D.BREAZU, M.BORA şi A.ONOFREI
Studiul obţinerii butilbenzenilor şi al acilării lor în prezenţa halogenurilor de aluminiu 198

L.STOICA, L.MAGYAR şi R.POMOJE-MARCU
Aspecte ale cineticii flotaţiei ionice şi iono-moleculare. III. Flotaţia Cu(II) cu colectori cationici de tip sare cuaternară de amoniu 201

G.SZÉKELY, B.SĂCĂRESCU şi E.MAURER
Posibilităţi de reducere a tripolisulfatului de sodiu din detergenţii granulaţi prin optimizarea datelor 206

D.JIANU şi M.BICA
Aspecte energetice privind tehnologiile de fabricare a amoniacului 213

C.SPOITU, I.NAGY şi O.MUNTEAN
Analiza reactorului de cracare a gazului metan cu vapori de apă 217

N.CALU, I.SANDU, M.BONGOURA, M.CALU şi A.IORDAN
Valorificarea componentelor principale ale şlamului roşu. II. Spectrele IR pe diverse faze din procesul de recuperare 226

L.VLĂDESCU şi A.GHEORGHE
Folosirea răşinilor schimbătoare de ioni macroporoase în procesul de recuperare a catalazei din reziduuri de micelii 229

D.A.LÖWY şi A.PĂTRUŢ
Utilizarea heteropolianionilor în titrimetria agenţilor tensioactivi cationici 232

E.M.PICĂ şi L.KÉKÉDY
Studiu cronopotenţiometric al reducerii oxigenului pe electrod de cărbune pastă 237

V.V.JINESCU, M.PĂUNESCU, C.TACĂ şi M.ŞTEFĂNESCU
Calculul asamblărilor cu flanşe dreptunghiulare. I. Metoda de calcul 241

Biotehnologie 248• Conjunctură economică 253• Cooperare-dezvoltare 257•Documentare 258• Informaţii tehnico-ştiinţifice 256• Marketing-management 251• Recenzii 225, 236, 240

INHALT

C.NEDELCU, I.V.NICOLESCU
Oxydehydrierung der n-Butene zu Butadien auf Magnesiumferrit-kathalysatoren.III. Einfluss der Bedingungen derthermischen Bearbeitung auf die Aktivitat des $MgO.2Fe_2O_3$ - Kathalysators 177

C.NEDELCU, I.V.NICOLESCU, E.ANGELESCU
Oxydehydrierung der n-Butene zu Butadien auf Magnesiumferrit-kathalysatoren.IV. Kathalitische Aktivität des Magnesiumferrites mit Zusätze 182

I.PREJMEREANU
Physikalische Grundladen der Wirkung der optischen Bleischmittel 187

I.PONORAN, C.G.CĂLIN, P.SÂRBU
Aspekte im Zusammenhang mit der Synthese der tertiären Amine-Rohstoffe zur Hertellung einiger Textilhilfsmittel 194

G.BORA, L.BEU, D.BREAZU, M.BORA, A.ONOFREI
Studium der Erhaltung der Butylbenzole und deren Alkierung in Anwesenheit der Aluminiumhalogene 198

L.STOICA, L.MAGYAR, R. POMOJE-MARCU
Aspekte der Kinetik der ionischen und ionmolekularen Flottierung. III. Flottierung Cu(II) mit kationischen Kollektor der Art quartares Ammonimsalz 201

G.SZÉKELY, B.SĂCĂRESCU, E.MAURER
Möglichkeiten zur Reduzierung des Natriumpolyphosphats aus den aus Teilchen bestenhenden Waschmitteln durch Datenoptimierung 206

D.JIANU, M.BICA
Energetische Aspekte im Zusammenhang mit den Technologien zur Herstellung des Amoniaks 213

C.SPOITU, I.NAGY, O.MUNTEAN
Analyse des Krakungsreaktors für Sumphgas mit Wasserdampf 217

N.CALU, I.SANDU, M.BONGOURA, M.CALU, A.IORDAN
Bearbeitung der Huaptbestandteile des Rotschlamms. II.Die IR Spektren in verschiedenen Phasen des Wiedergewinnungsprozesses 226

I.VLĂDESCU, A.GHEORGHE
Einsetzung der makroporösen Ionennaustauscher im Prozess der Rekuperation der Kathalase aus Mizellenreste 229

D.A.LÖWY, A.PĂTRUŢ
Anwendung der Heteropolyanionen zur Titrimetrie der oberflächenactiven, kationischen Mittel 232

E.M.PICĂ, L.KÉKÉDY
Chromopotentiometrisches Studium der Reduzierung des Sauersoffes auf Kohlenelektrode-Paste 237

V.V.JINESCU, M.PĂUNESCU, C.TACĂ, M.ŞTEFĂNESCU
Ermittelung der Aufstellungen mit rechtickigen Flanschen. I.Berechnungsmethode 241

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, C.P. 12-202, România.

SOMMAIRE

G.NEDELCU, I.V.NICOLESCU
Oxydéhydrogénation des n-butènes à butadiène sur catalyseur de ferrite de magnésium. III. Influence des conditions de traitement thermique sur les activités du catalyseur $Mg.2Fe_2O_3$ 177

G.NEDELCU, I.V.NICOLESCU, E.ANGELESCU
Oxydéhydrogénation des n-butènes à butadiène sur catalyseur de ferrite de magnésium. IV.Activité catalytique de la ferrite de magnésium à additifs 182

I.PREJMEREANU
Bases physiques d'action des produits de blanchement optiques 187

I.PONORAN, C.G.CĂLIN, P.SÂRBU
Aspects concernant la synthèse des amines tertiares-matières premières pour l'obtention de quelques auxiliaires textiles 194

G.BORA, L.BEU, D.BREAZU, M.BORA, A.ONOFREI
Etude de l'obtention des butylbenzènes et l'étude de leur acylation en présence des halogènes d'aluminium 198

L.STOICA, L.MAGYAR, R.POMOJE-MARCU
Aspects de la cinétique de la flottation ionique et iono-moléculaire. III. Flottation du Cu(II) avec des collecteurs cationiques de type sel quaternaire d'ammonium 201

G.SZÉKELY, B.SĂCĂRESCU, E.MAURER
Posibilités de réduction du tripolyphosphate de sodium des détergents granulés par l'optimisation des données 206

D.JIANU, M.BICA
Aspects énergétiques concernant les technologies de fabrication de l'ammoniac 213

C.SPOITU, I.NAGY, O.MUNTEAN
Analyse du réacteur de craquage du gaz méthane à vapeurs d'eau 217

N.CALU, I.SANDU, M.BONGOURA, M.CALU, A.IORDAN
Vaporisation de principaux composants du schlamms rouge. II. Spectres IR sur diverses phases du processus de récupération 226

L.VLĂDESCU, A.GHEORGHE
Utilisation des résines échangeuses d'ions macroporeuses au processus de récupération de la catalase des résidus de mycélium 229

D.A.LÖWY, A.PĂTRUŢ
Utilisation des hétéropolyanions dans la titrimétrie des agents tensioactifs cationiques 232

E.M.PICĂ, L.KÉKÉDY
Etude chronopotentiométrique de la réduction de l'oxygène sur électrode de charbon pâte 237

V.V.JINESCU, M.PĂUNESCU, C.TACĂ, M.ŞTEFĂNESCU
Calcul des assemblages à flanches rectangulaires. I. Methode de calcul 241

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, C.P. 12-202, România

CONTENTS

G.NEDELCU, I.V.NICOLESCU
Oxidehydrogenation of n-Butadiene on Magnesium Ferrite Catalysts. III. Influence of Thermal Treatment Conditions on $MgO.2Fe_2O_3$ Catalyst Activity 177

G.NEDELCU, I.V.NICOLESCU, E.ANGELESCU
Oxidehydrogenation of n-Butenes to Butadiene on Magnesium Ferrite Catalysts. IV. Catalytic Activity of Magnesium Ferrite with Additives 182

I.PREJMEREANU
Physical Bases of Activity of Optical Whiteners 187

I.PONORAN, C.G.CĂLIN, P.SÂRBU
Aspects Regarding Synthesis of Tertiary Amines Raw Materials for Textile Auxiliaries Manufacturing 194

G.BORA, L.BEU, D.BREAZU, M.BORA, A.ONOFREI
Study of Buthyl Benzenes Manufacturing and Acylation in Presence of Aluminium Halogenes 198

L. STOICA, L.MAGYAR, R.POMOJE-MARCU
Aspect of Kinetics of Ion and Ion Molecular Flotation. III. Cu(II) Flotation with Cation Collectors of Ammonium Quaternary Salt Type 201

G.SZÉKELY, B.SĂCĂRESCU, E.MAURER
Posibilities of Reducing Sodium Tripolyphosphate in Granular Detergents by Data Optimization 206

D.JIANU, M.BICA
Energetic Aspects Regarding Ammonia Manufacturing 213

C.SPOITU, I.NAGY, O.MUNTEAN
Analysis of Methane Cracking Reactor with Water Vapours 217

N.CALU, I.SANDU, M.BONGOURA, M.CALU, A.IORDAN
Turning to Good Acount of Main Components in Red Slurry. II. IR Spectra of Different Steps of Recovery Process 226

L.VLĂDESCU, A.GHEORGHE
Use of Macroporous Ion Exchanging Resins in Catalase Recovery from Micelle Wastes 229

D.A.LÖWY, A.PĂTRUŢ
Use of Heteropolyanions in Titrimetry of Cation Surface-Active Agents 232

E.M.PICĂ, L.KÉKÉDY
Chronopotentiometric Study of Oxygen Reduction on Carbon Paste Electrode 237

V.V.JINESCU, M.PĂUNESCU, C.TACĂ, M.ŞTEFĂNESCU
Calculation of Rectangular Flange Assemblies. I. Calculation Method 241

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Calea Plevnei, nr.139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Г. НЕДЕЛКУ, И. В. НИКОЛЕСКУ
Оксидегидрогенизация н-бутенов до бутадиена на катализаторах из феррита магния.
III. Влияние условий термической обработки на активность катализатора $MgO.2Fe_2O_3$ 177

Г. НЕДЕЛКУ, И. В. НИКОЛЕСКУ, Э. АНДЖЕЛЕСКУ
Оксидегидрогенизация н-бутенов до бутадиена на катализаторах из феррита магния.
IV. Каталитическая активность феррита магния с присадками. 182

И. ПРЕЖМЕРЯНУ
Физические основы действия оптически отбеливающих веществ. 187

И. ПОНОРАН, К. Г. КЭЛИН, П. СЫРБУ
Аспекты синтеза третичных аминов - сырья для получения текстильных вспомогательных веществ. 194

Г. БОРА, Л. БЕУ, Д. БРЯЗУ, М. БОРА, А. ОНОФРЕИ
Изучение получения бутилбензолов и их ацилирования в присутствии галогенидов алюминия. 198

Л. СТОЙКА, Л. ИАДЬЯР, Р. ПОМОЖЕ-МАРКУ
Аспекты кинетики ионной и ионно-молекулярной флотации. III. Флотации Cu(II) при помощи катионных колекторов типа четвертичных аммонневых солей. 201

Г. СЕКЕЙ, Б. СЭКЭРЕСКУ, Э. МАУРЕР
Возможности восстановления триполифосфата натрия из гранулированиых детергентов путём оптимизации данных. 206

Д. ЖИАНУ, М. БИКА
Энергетические аспекты технологии производства аммиака. 213

К. СПОИТУ, И. НАДЬ, О. МУНТЕАН
Анализ реактора крэкинга природного газа с водяным паром. 217

Н. КАЛУ, И. САНДУ, М. БОНГОУРА, М. КАЛУ, А. ИОРДАН
Использование основных компонентов красного шлама. II. ИК спектры на различных стадиях процесса рекуперации. 226

Л. ВЛЭДЕСКУ, А. ГЕОРГЕ
Использование макропористих ионообменных смол в процессе рекуперации каталазы из отходов мицеллиев. 229

Д. А. ЛЁВИ, А. ПЭТРУЦ
Использование гетерополианионов в титриметрии катионных тенсиоактивных агентов. 232

Э. М. ПИКЭ, Л. КЕКЕДИ
Хронопотенциометрическое изучение восстановления кислорода на электроде из угольной пасты. 237

В. В. ЖИНЕСКУ, М. ПЭУНЕСКУ, К. ТАКЭ, М. ШТЕФЭНЕСКУ
Расчёт сборки на прямоугольных флянцах.
I. Метод расчёта. 241

SOCIETATE SPECIALIZATA IN CERCETAREA DOCUMENTARA SI ANALIZA INFORMATIILOR

CHIMINFORM DATA S.A vă asigură, prin sistemul modern şi complex de informare implementat, înlăturarea barierelor de spaţiu, timp şi limbă ridicate de volumul imens de informaţii generate pe plan mondial în domeniul activităţii Dvs.

- Dacă vreţi să fundamentaţi temele pe care vi le-aţi propus în programul dvs. de retehnologizare;
- Dacă vreţi să comparaţi performanţele tehnico-economice obţinute într-o anumită instalaţie cu cele realizate pe plan mondial;
- Dacă vreţi să cunoaşteţi căile de valorificare ale unor produse secundare;
- Dacă vreţi să ştiţi care sînt tendinţele de orientare şi dezvoltare în lume în unităţi cu profil de fabricaţie asemănător cu unitatea Dvs.;
- Dacă vreţi să fiţi informaţi cu privire la cele mai noi soluţii de eliminare a poluării mediului;
- Dacă simţiţi nevoia obţinerii unui material documentar de cea mai strictă actualitate pentru instruirea personalului dvs. în domeniul marketingului şi managementului;
- Dacă doriţi ca deciziile dvs. de conducere să asigure întotdeauna o eficienţă maximă activităţilor din unitate.

Vă sugerăm să apelaţi la serviciile Societăţii Comerciale "CHIMINFORM DATA S.A.", unde vă stau la dispoziţie specialişti cu experienţă în domeniul chimiei şi petrochimiei care vă pot ajuta să fiţi întotdeauna bine documentaţi în domeniul dvs. de activitate.

Adresa noastră este:
Calea Plevnei nr.139, sector 6
Bucureşti 77134
Telefon: 37.22.01

GHEORGHE NEDELCU
IOAN V. NICOLESCU

Oxidehidrogenarea n-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu

III. Influenţa condiţiilor de tratament termic asupra catalizatorului MgO. $2Fe_2O_3$.

C.Z.:66.094.1:547.313.4:66.097.3

The activity of MgO $2Fe_2O_3$ in the oxidehydrogenation of the n- butenes to butadiene was studied with a view to established the best condition of the thermal treatment- temperature and time- which make possible the formation of the active structures in the mass of the catalyst thus endowing it with the maximum catalytic activity. By means of special working techniques the repeatibility and the stability of the active structures which are formed during the thermal treatment and during activation by reduction of the catalyst are established.

Изучалась активность катализатора MgO 2Fe2O3 в реакции оксидегидрогенизации н-бутенов до бутадиена, с целью установления оптимальных условий термической обработки-температуры и времени-, которые обеспечиевают образование активных структур в массе катализатора и маким образом придают ему максимальную каталитическую активность. При помощи специальных механических приемов была установлена воспроизводимость и усмойчивость активных структур, образующихся при термической обработке и активировании катализатора восстановлением.

Catalizatorii de tip feritic sînt frecvent utilizaţi în reacţia de oxidehidrogenare a n-butenelor la butadienă, deoarece prezintă o activitate catalitică superioară, precum şi o stabilitate termică şi rezistenţă mecanică bună. Aceste calităţi deosebite se datoresc atît compoziţiei chimice a catalizatorului cît şi structurilor active, care se formează în masa catalizatorului în timpul tratamentului termic, activării prin reducere, precum şi în perioada de funcţionare în mediul de reacţie format din butene, aer şi abur. Proprietăţile fizico-structurale ale catalizatorilor feritici depind în mare măsură de metoda de preparare. Această afirmaţie este confirmată de faptul că parametrii de preparare, cît şi prelucrarea materiilor prime utilizate la prepararea catalizatorilor feritici, pot modifica sensibil calitatea produsului finit.

În lucrare se prezintă datele experimentale obţinute în urma studiului privind influenţa tratamentului termic asupra activităţii catalitice pentru sistemul catalitic $MgO.2Fe_2O_3$, precum şi stabilitatea structurilor active din masa catalizatorului în raport cu condiţiile de reacţie.

I. Partea experimentală. Rezultate şi discuţii

Prepararea catalizatorului de tip $MgO.2Fe_2O_3$ s-a făcut prin omogenizarea umedă a MgO şi $Fe_2O_3.xH_2O$, deoarece, în acest mod, oxizii se activează prin hidratare, favorizînd astfel reacţiile ulterioare care au loc la calcinare, ele producîndu-se cu viteză mai mare [1]. După omogenizare şi fasonare, catalizatorul a fost calcinat la temperaturi şi intervale de timp stabilite în funcţie de scopul propus.

Ferita de magneziu, $MgFe_2O_4$, se poate forma prin reacţia unui component activ al fierului cu un component activ al magneziului, reacţia avînd loc la temperatură ridicată. Prin component activ, se înţelege un compus care este reactiv în condiţiile formării feritei [2], ca de exemplu, oxidul de fier şi oxidul de magneziu.

Reacţia de formare a feritei spinelice, dintre oxidul de fier Fe^{3+} şi oxidul metalului bivalent Mg^{2+}, face parte din clasa reacţiilor în fază solidă, care au fost studiate de W a g n e r [3], S h m a l z r i e d [6] şi H a u f f e [5,6].

Mecanismul reacţiei care conduce la formarea feritei spinelice poate fi discutat pe baza difuziunii simple, care implică cuplul de oxizi Fe_2O_3 şi MgO.

Reprezentarea schematică a mecanismelor posibile este ilustrată în figura 1, unde sînt redate trei moduri prin care se poate forma ferita, indicîndu-se fluxurile de ioni şi electroni, precum şi poziţia marcată inertă înainte şi după formarea feritei. În momentul iniţial există numai o fază de tranziţie între cei doi reactanţi, care, odată cu formarea feritei este înlocuită prin două

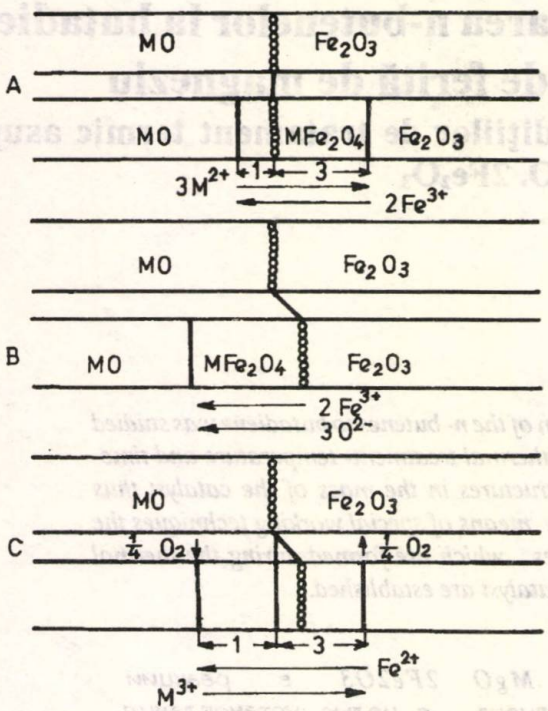


Fig. 1. Reprezentarea schematică a mecanismelor de reacţie posibile, implicate în formarea feritelor.

A- contradifuziunea cationilor (Wagner); B-difuziunea cationului Fe^{3+} asociată cu difuziunea anionilor O^{2-}; C- contradifuziunea ionilor M^{2+} şi Fe^{2+}; este indicată evoluţia oxigenului şi reincorporarea sa în structura feritei; MO = MgO.

faze diferite, una între MO(MgO) şi ferita de magneziu –$MgFe_2O_4$ – şi alta între Fe_2O_3 şi ferita de magneziu – $MgFe_2O_4$–. Din această etapă reacţia poate decurge în continuare numai prin transferul reactanţilor prin faza nou creată de ferită.

Ferita de magneziu, $MgFe_2O_4$, are o structură spinelică aparţinînd sistemului cubic, identică cu a mineralului natural spinel $MgAl_2O_4$, compoziţia chimică corespunzînd formulei generale AB_2O_4 [7,8], în care *A* este un cation bivalent, iar B este un cation trivalent. Ţinînd seama de posibilităţile de distribuire a cationilor în structurile formate de O^{2-}, R. J. R e n n a r d şi W. L. K e h l [9] clasifică ferita de magneziu ca avînd structură spinelică inversă, astfel, cationii bivalenţi de Mg^{2+} ocupă golurile octaedrice, iar cationii trivalenţi de Fe^{3+} sînt dispuşi jumătate în golurile tetraedrice şi jumătate în golurile octaedrice. O reprezentare schematică a unei astfel de structuri poate fi:

$$(Fe^{3+})[Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4$$

Repartiţia ionilor în golurile octaedrice şi tetraedrice este influenţată de mulţi factori, dintre care se pot cita: razele ionice, configuraţia electronică a ionilor, energia electrostatică a reţelei, temperatura de tratament termic etc.

În majoritatea cazurilor catalizatorii de tip feritic utilizaţi în reacţia de oxidehidrogenare a n-butenelor la butadienă, conţin exces de Fe_2O_3, faţă de cantitatea stoichiometrică necesară formării feritei. În cazul sistemului catalitic studiat, MgO. $2Fe_2O_3$, excesul calculat teoretic de Fe_2O_3 este de 44,44%.

O valoare mare a excesului de Fe_2O_3 în catalizatorul de ferită de magneziu, permite iniţierea reacţiei de oxidehidrogenare la temperaturi mai joase şi temperaturi mai mici de funcţionare a catalizatorului în regim optim.

Un rol important în formarea feritei de magneziu îl are temperatura de tratament termic, precum şi mediul în care aceasta se realizează [10–12].

1. Influenţa tratamentului termic asupra activităţii catalizatorului

În lucrările anterioare [13, 14] s-au prezentat rezultatele obţinute în studiul activităţii catalitice a sistemului MgO. *n* Fe_2O_3 în funcţie de valoarea lui n, (n=1, 2, 3, 4 şi 5), precum şi în funcţie de unele din condiţiile de operare (viteză volumară, natura agentului de reducere, raport molar butene: aer sau oxigen: abur etc.), stabilindu-se condiţiile optime de operare cît şi valoarea lui n, care asigură catalizatorului randamentul maxim în butadienă.

O etapă importantă în prepararea catalizatorilor de tip feritic o constituie tratamentul termic. După cum s-a arătat [10], materiile prime utilizate la prepararea catalizatorilor din sistemul MgO.*n* Fe_2O_3, Fe_2O_3. *x* H_2O şi MgO, dacă sînt supuse tratamentului termic, suferă unele modificări importante, care sînt puse în evidenţă de curbele caracteristice DTA şi TG. S-a arătat că prepararea catalizatorilor de tip feritic prin omogenizarea umedă a oxizilor metalici - materii prime - aceştia suferă un fenomen de hidratare, care le conferă o reactivitate chimică mai mare. Cu siguranţă, în timpul tratamentului termic, produsul uscat obţinut după omogenizarea umedă va suferi modificări chimice. În acest sens, într-o primă etapă, catalizatorul MgO. 2 Fe_2O_3, după uscare, a fost analizat termic, în vederea punerii în evidenţă a fenomenelor care se produc în această etapă, precum şi pentru stabilirea domeniului de temperatură de tratament optim.

Analiza termică s-a efectuat în următoarele condiţii:

- domeniul de temperatură: 20-1000°C;
- viteza de creştere a temperaturii: 10°C/min;
- probă-etalon: Al_2O_3 calcinat la 1 200°C;
- creuzet de platină;
- mediu: aer static.

Curbele caracteristice obţinute în urma analizei termogravimetrice sînt redate în figura 2, astfel:

a - curba diferenţială $\Delta G/\Delta t$, care reprezintă repartiţia pierderilor în greutate a catalizatorului în funcţie de temperatură;

b - curba DTA a efectelor termice ce însoţesc transformările de fază;

c - curba pierderilor în greutate, TG, a catalizatorului în funcţie de temperatură.

Curba caracteristică DTA a catalizatorului $MgO.2Fe_2O_3$ prezintă 4 picuri endoterme, la temperatura indicată, datorită următoarelor fenomene:

- pierderea umidităţii probei la 150°C;
- pierderea apei de cristalizare din materia primă $Fe_2O_3.x\,H_2O$, la 300°C;
- descompunerea carbonatului de magneziu conţinut în materia primă MgO, la 400°C;
- formarea formei polimorfe a feritei de magneziu şi reducerea unei cantităţi mici de Fe^{3+} la Fe^{2+}, la 980°C [11].

Picurile endoterme de pe curba DTA, de la 150, 300 şi 400°C, sînt insoţite de pierderi mari în greutate a probei pe curba TG, în timp ce picul de la 980°C este însoţit de o uşoară pierdere în greutate a probei.

În acelaşi timp, picurile endoterme de pe curba DTA sînt însoţite, la aceleaşi temperaturi, de picuri pe curba $\Delta G/\Delta t$, ceea ce indică faptul că pierderile de greutate pe unitatea de temperatură se produc în aceleaşi domenii de temperatură cu ale picurilor de pe curba DTA.

Datele obţinute în urma analizei termogravimetrice a catalizatorului $MgO.2Fe_2O_3$ au determinat pe autori să aleagă următoarele temperaturi de tratament termic: 500, 600, 800, 1 000 şi 1 200°C, în vederea stabilirii temperaturii optime de tratament termic cît şi a contribuţiei acesteia la formarea structurilor active din masa catalizatorului.

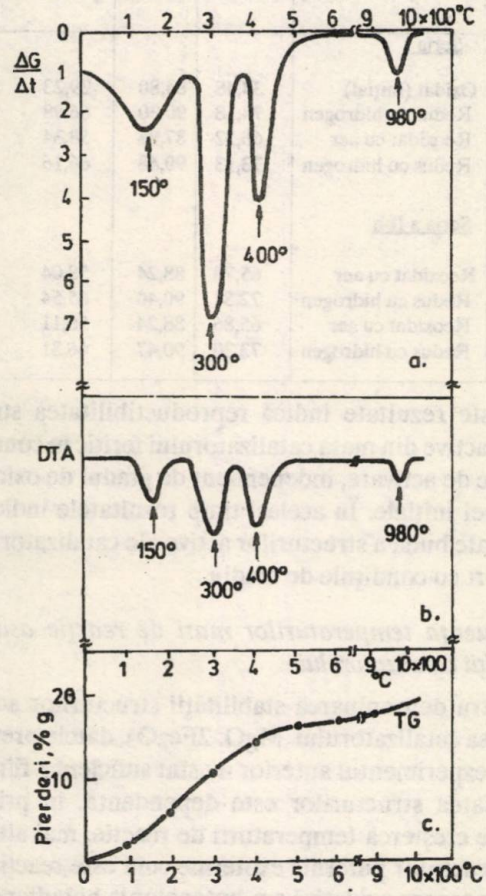


Fig. 2. Curbele caracteristice DTA, TG şi $\Delta G/\Delta t$ ale catalizatorului $MgO.2Fe_2O_3$

În acest sens, catalizatorul $MgO.2Fe_2O_3$ a fost calcinat la temperaturile indicate, în atmosferă de aer static, timp de 90 min. După calcinare, catalizatorul a fost răcit în mediu de aer static. Datele obţinute în urma testării catalizatorului redus cu hidrogen la 500°C timp de 60 min calcinat la temperaturile indicate, în condiţiile de reacţie determinate a fi optime, sînt prezentate în figura 3. Datele obţinute indică temperatura optimă de tratament termic de 1 000°C, temperatura care asigură cele mai bune condiţii pentru formarea structurilor active din masa de catalizator.

La temperaturi de tratament termic mai mici de 1 000°C, şi anume, 500, 600 şi 800°C, activitatea catalizatorului scade lent, în timp ce activitatea catalizatorului calcinat la 1 200°C scade foarte mult datorită sinterizării.

A fost interesant de stabilit timpul optim de tratament termic la temperatura de 1 000°C. În acest sens, catalizatorul $MgO.2Fe_2O_3$ a fost tratat termic la 1 000°C, în condiţiile indicate, timp de 30, 60, 90, 120 şi 150 min. Rezultatele obţinute în urma testării catalizatorilor, după reducere cu hidrogen la 500°C timp de 60 min, redate în figura 4, indică timpul optim de tratament termic la 1 000°C de 90 min, cînd catalizatorul prezintă activitate catalitică maximă.

2. Reactivarea catalizatorului

În multe situaţii, în procesul de oxidehidrogenare a n-butenelor la butadienă, se impune regenerarea catalizatorului, caz în care se produce o reoxidare a catalizatorului cu aer, care teoretic trebuie să conducă la o schimbare a structurilor active din masa de catalizator. Acest aspect prezintă interes pentru analiza stabilităţii şi reproductibilităţii structurilor active din

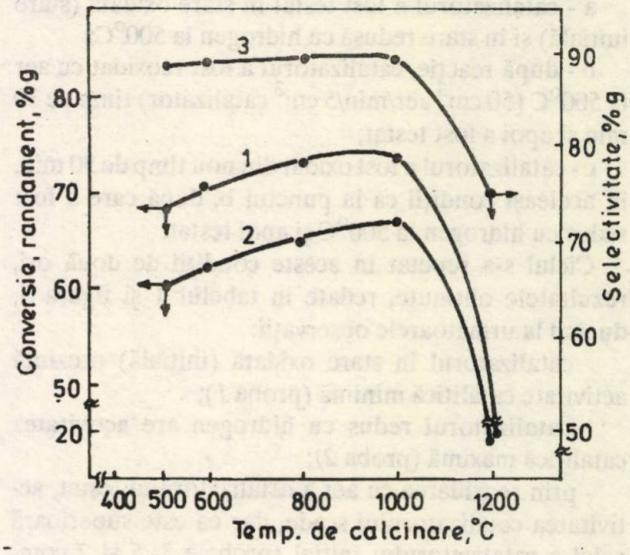


Fig. 3. Activitatea catalitică a catalizatorului MgO. 2Fe2O3 în funcţie de temperatura sa de calcinare; catalizator redus cu hidrogen la 500°C, timp de 60 min; temperatira de reacţie = 480°C:
1 – conversie totală n-butene; 2 – randament în butadienă; 3 – selectivitate în butadienă.

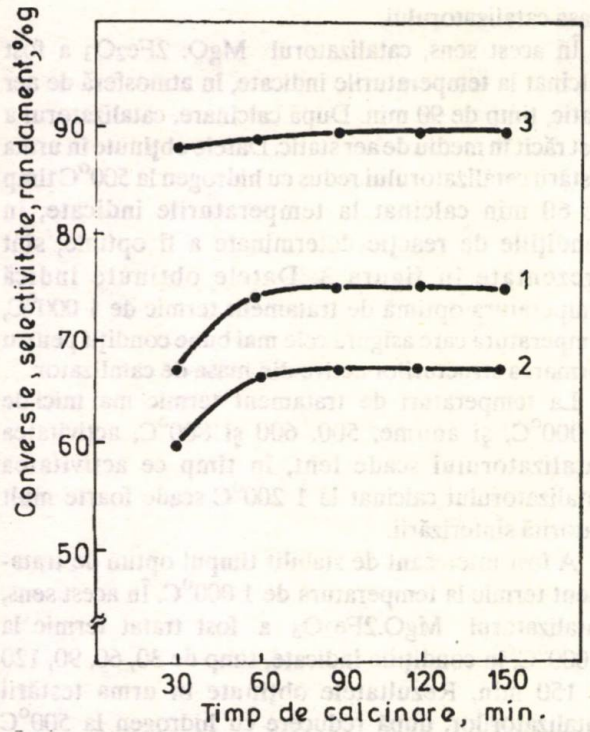


Fig. 4. Influenţa timpului de tratament termic asupra activităţii catalitice a catalizatorului MgO. 2Fe2O3; temperatura de cal cinare = 1000°C; catalizator redus cu hidrogen la 500°C, timp de 60min; temperatura de reacţie = 480°C:

1– conversie totală n-butene; 2– randament în butadienă; 3– selectivitate în butadienă.

catalizator, şi, deci, şi în activitatea catalitică a acestuia, care apare în ciclul:

Catalizator oxidat (iniţial) —> Catalizator redus —> Catalizator reoxidat —> Catalizator redus —> etc.

Pentru aceasta s-au efectuat următoarele determinări:

a - catalizatorul a fost testat în stare oxidată (stare iniţială) şi în stare redusă cu hidrogen la 500°C;

b - după reacţie, catalizatorul a fost reoxidat cu aer la 500°C (50 cm^3 aer/min/5 cm^3 catalizator) timp de 30 min şi apoi a fost testat;

c - catalizatorul a fost oxidat din nou timp de 30 min, în aceleaşi condiţii ca la punctul b, după care a fost redus cu hidrogen la 500°C şi apoi testat.

Ciclul s-a repetat în aceste condiţii de două ori, rezultatele obţinute, redate în tabelul 1 şi figura 5, ducînd la următoarele observaţii:

catalizatorul în stare oxidată (iniţială) prezintă activitate catalitică minimă (proba *1*);

- catalizatorul redus cu hidrogen are activitatea catalitică maximă (proba *2*);

- prin reoxidarea cu aer a catalizatorului testat, activitatea catalizatorului scade, dar ea este superioară celei a catalizatorului iniţial (probele *3, 5* şi *7* comparativ cu proba *1*);

- prin reducerea catalizatorului reoxidat cu aer după testare, activitatea catalitică revine la valoarea iniţială (probele *4, 6* şi *8*, comparativ cu proba *2*).

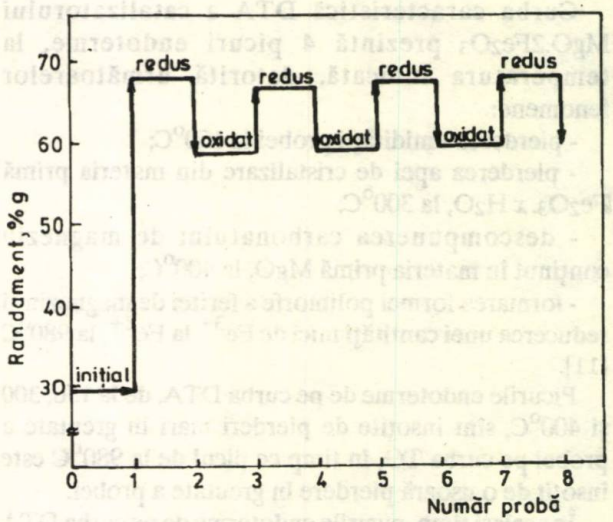


Fig 5. Stabilitatea structurilor active din masa catalizatorului MgO. $2Fe_2O_3$ în raport cu gradul de oxidare sau de reducere; temperatura de reacţie 480°C.

Tabelul 1

STABILITATEA ŞI REPRODUCTIBILITATEA STRUCTURILOR ACTIVE ALE CATALIZATORULUI MgO.$2Fe_2O_3$ ÎN RAPORT CU GRADUL DE OXIDARE ŞI DE REDUCERE

Temperatura de reacţie = 480°C

Nr. probă	Catalizator	C, %g	S, %g	R, %g
	Seria I			
1	Oxidat (iniţial)	34,48	84,80	29,23
2	Redus cu hidrogen	74,18	90,30	66,98
3	Reoxidat cu aer	66,32	87,98	58,34
4	Redus cu hidrogen	73,13	90,48	66,16
	Seria a II-a			
5	Reoxidat cu aer	65,78	88,24	58,04
6	Redus cu hidrogen	72,51	90,40	65,54
7	Reoxidat cu aer	65,86	88,24	58,11
8	Redus cu hidrogen	73,30	90,47	66,31

Aceste rezultate indică reproductibilitatea structurilor active din masa catalizatorului feritic în condiţii similare de activare, independent de gradul de oxidare al probei iniţiale. În acelaşi timp rezultatele indică o stabilitate bună a structurilor active ale catalizatorului în raport cu condiţiile de mediu.

3. Influenţa temperaturilor mari de reacţie asupra activităţii catalizatorului

Pentru determinarea stabilităţii structurilor active din masa catalizatorului MgO. $2Fe_2O_3$, datele prezentate în experimentul anterior nu sînt suficiente, fiindcă stabilitatea structurilor este dependentă, în primul rînd, de creşterea temperaturii de reacţie, mai ales în cazul reacţiilor puternic exoterme cum este reacţia de dehidrogenare oxidativă a n-butenelor la butadienă, şi, în al doilea rînd, de condiţiile de mediu de reacţie.

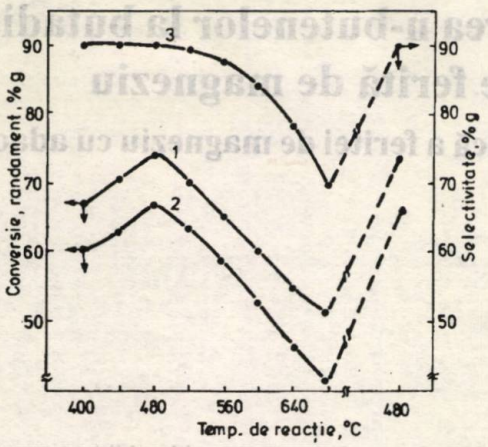


Fig. 6 Stabilitatea structurilor active ale catalizatorului MgO. $2Fe_2O_3$ în raport cu temperaturile mari de reacţie ; catalizator redus cu hidrogen la 500°C, timp de 60 min:

1 – conversie totală n-butene; 2 – randament în butadienă; 3 – selectivitate în butadienă.

Aceasta a determinat completarea studiului cu noi date privind influenţa temperaturilor mari de reacţie asupra activităţii catalizatorului MgO.$2Fe_2O_3$.

Testele au fost făcute pe un domeniu de temperatură de reacţie între 400-680°C; din rezultatele obţinute, redate în figura 6, rezultă că la creşterea temperaturii de reacţie peste 480°C activitatea catalizatorului scade. Această scădere a activităţii catalizatorului poate fi determinată, în primă aproximaţie, de distrugerea structurilor active din masa catalizatorului, sau de acţiunea temperaturii mari de reacţie asupra stabilităţii hidrocarburilor din mediu, care se pot oxida pînă la dioxid de carbon; în acest caz, reacţiile termice secundare de oxidare totală devin reacţii principale, mai ales la temperaturi de regim mai mari de 540°C.

În vederea stabilirii comportării catalizatorului la temperaturi mari de reacţie, s-a lucrat cu catalizatorul la 680°C timp de 2h, după care s-a revenit, în mediu de reacţie, la temperatura optimă de reacţie de 480°C. Figura 6 indică o activitate catalitică foarte mică a catalizatorului la temperatura de reacţie de 680°C; în cazul, în care se revine la temperatura optimă de reacţie de 480°C, catalizatorul îşi recapătă activitatea catalitică maximă. Pe baza acestui rezultat se poate trage concluzia că la creşterea temperaturii de reacţie, de la 480, la 680°C, nu se modifică şi nici nu se distrug structurile active din masa catalizatorului, ceea ce indică stabilitatea lor bună în raport cu temperatura şi cu mediul de reacţie.

II. Concluzii

Cercetările efectuate şi prezentate în lucrare conduc la următoarele concluzii:

- temperatura optimă de tratament termic al catalizatorului MgO. $2Fe_2O_3$ este de 1 000°C;
- timpul optim de tratament termic la 1 000°C este de 90 min;
- reactivarea catalizatorului după ciclul: catalizator oxidat (iniţial) —> catalizator redus —> catalizator reoxidat —> catalizator redus etc. evidenţiază reproductibilitatea structurilor active din masa catalizatorului;
- structurile active care se formează în timpul tratamentului termic şi în timpul activării prin reducere sînt stabile în raport cu temperatura mare de reacţie şi cu mediul.

Bibliografie

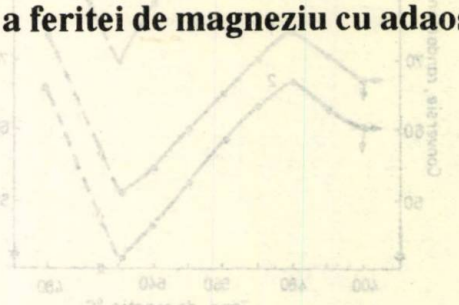
1. FORETIER, H., Ann. Chem. 9, 1928, p. 316.
2. • • • Brevet S.U.A., 4069272 1978.
3. WAGNER, C., Z. Phys. Chem. (B), 34, 1936, p. 309.
4. SCHMALZRIED, H., Z. Phys. Chem. (NF), 33, 1962, p. 111.
5. HAUFFE, K. şi PSCHERA, K., Z. Anorg. Allgem. Chem., 262, 1950, p. 147.
6. KUCZYNSKI, G. C., Ferrites, Proceedings of the International Conference, iul. 1970, Japonia, p. 212.
7. BRAGG, W. H., Nature, 95, 1915, p. 561.
8. NISHIKAWA, S., Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., 8, 1915, p. 199.
9. RENNARD, R. J. şi KEHL, W. L., J. Catal., 21, 1971, p. 282.
10. MURTHY, N. S. S., NATERA, G. M., BEGUM, R. J. şi YOUSSEF, K., Ferrites, Proceedings of International Conference, iul. 1970, Japonia, p. 60.
11. KIM, Y. S., Ferrites, Proceedings of the International Conference, iul. 1970, Japonia, p. 438.
12. GRAVE, E., DAUWE, C., GOVAERT, A. şi SITTER, J., Phys. Stat. Sol. (b), 73, 1976, p. 527.
13. NEDELCU, G. şi NICOLESCU V. I., Rev. Chim. (Bucureşti), 41, nr. 11-12, 1990, p.881.
14. NEDELCU, G. şi NICOLESCU V. I., Rev. Chim. (Bucureşti), 42, nr. 1-3, 1990, p. 21.

Intrat în redacţie: 27. VII. 1990.

GHEORGHE NEDELCU
IOAN V. NICOLESCU
EMILIAN ANGELESCU

Oxidehidrogenarea n-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu

IV. Activitatea catalitică a feritei de magneziu cu adaosuri



C.Z.:66.094.1:547.313.4:66.097.3

The results of the studies done on the activity of the $MgO.2Fe_2O_3$ catalytic systems with additives, in the oxidohydrogenation of the n-butenes to butadiene are presented. The obtained results show a significant influence of the added metal oxide on the catalytic activity and also on the active structures in the catalyst mass.

Описаны результаты исследований относительно активности каталической системы $MgO.2Fe_2O_3$ с присадками, в реакции оксидегидрогенизации н-бутенов до бутадиена. Полученные результаты указывают на сушесвование значительного влияния оксида добавленного металла на каталитическую активность катализатора и, следовательно, на активные структуры в массе катализатора.

În procesul de oxidehidrogenare a n-butenelor la butadienă sînt utilizaţi frecvent catalizatori care conţin Fe predominant în starea de valenţă +3 şi cel puţin un alt element metalic (Me).

Raza ionică a celui de-al doilea metal trebuie să fie, de regulă, cuprinsă între 0,6 şi 1,0 Å pentru a putea să intre în reţea, formînd o structură cristalină cu fierul şi cu oxigenul. Structura cristalină a catalizatorilor de tip feritic aparţine structurii cubice cu feţe centrate.

Compoziţia chimică a compuşilor cu structură spinelică corespunde formulei generale AB_2O_4, în care A este un cation bivalent, iar B este un cation trivalent.

Ţinînd cont de posibilităţile de distribuire a cationilor în reţeaua cristalină, structurile spinelice se pot clasifica astfel [1]:

a. Structură spinelică normală, în care toţi cationii bivalenţi A^{2+} ocupă golurile tetraedrice şi toţi cationii trivalenţi B^{3+} ocupă golurile octaedrice. O astfel de structură poate fi reprezentată astfel:

$$(A^{2+}) \quad [B^{3+}] \; O_4$$

şi o prezintă: $ZnFe_2O_4$, $ZnCrFeO_4$ etc.

b. Structură spinelică inversă, în care cationii bivalenţi ocupă golurile octaedrice, iar cationii trivalenţi sînt dispuşi jumătate în golurile tetraedrice şi jumătate în golurile octaedrice. O astfel de structură poate fi reprezentată astfel:

$$(B^{3+}) \; [A^{2+} \, B^{3+}] \; O_4$$

şi o prezintă: $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ etc.

c. Structură spilenică întîmplătoare, în care distribuţia cationilor rezultă din combinarea primelor două tipuri de structură. În acest caz, cationii bivalenţi şi cei trivalenţi sînt dispuşi atît în golurile tetraedrice, cît şi în cele octaedrice. Această distribuţie a ionilor este cea mai generală, reprezentarea ei simbolică fiind de forma:

$$(A_1^{2+} \, B_{1-x}^{3+}) \; [A_{1-x}^{2+} \, B_{1+x}^{3+}] \; O_4$$

unde: x este parametrul de inversie al reţelei.

În cazul în care:

$x = 1$ rezultă spinel normal;

$x = 0$, spinel invers;

$0 < x > 1$, spinel cu structură întîmplătoare.

În cercetările anterioare [2–4] s-au publicat rezultatele unor studii referitoare la condiţiile optime de

Prof. dr. chim. EMILIAN ANGELESCU, Universitatea-Bucureşti. Facultatea de Chimie.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE ELEMENTELOR ADĂUGATE ÎN CATALIZATORUL MgO. 2 Fe_2O_3

Element	Grupă	Valenţă	Volum atomic cm3/atom g	r_a,Å	r_i, Å	MeO adăugat, %	Materie primă utilizată
Fe	VIII	II., III	7,10	1,26	0,64(+3); 0,70(+2)	-	Fe_2O_3. x H_2O
Mg	II A	II	14,00	1,60	0,65	-	MgO
Li	I A	I	13,10	1,55	0,60	2,00	$LiNO_3$
K	I A	I	45,30	2,35	1,33	2,00	KNO_3
Ca	II A	II	29,90	1,97	0,99	2,00	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$
Si	IV A	IV	12,10	1,32	0,41	2,00; 10,00	H_2SiO_3
Sn	IVA	II, IV	16,30	1,62	1,12(+2); 0,71(+4)	2,00	SnO_2
Cu	I B	I, II	7,10	1,28	0,96(+1); 0,69((+2)	2,00	$Cu(NO_3)_2.6H_2O$
Zn	II B	II	9,21	1,38	0,74	2,00; 10,00	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$
Ce	III B	III, IV	21,00	1,81	1,11(+3); 1,01(+4)	2,00	$Ce_2(C_2O_4)_3$. $9H_2O$
Ti	IV B	II-IV	10,60	1,47	0,90(+2); 0,68(+4)	2,00; 10,00	TiO_2
V	VB	II-V	8,35	1,34	0,74(+3); 0,59(+5)	2,00	HVO_3
W	VI B	II-VI	9,53	1,36	0,68(+4); 0,65(+6)	2,00; 10,00	$(NH_4)_2WO_3$
Mn	VII B	II, III, IV, VI, VII	7,39	1,26	0,60(+4); 0,46(+7)	2,00	$Mn(NO_3)_2$. $6H_2O$
Ni	VIII	II, III	6,60	1,24	0,78(+2); 0,63(+3)	2,00; 10,00	$Ni(NO_3)_2$. $6H_2O$

preparare, compoziţie chimică, tratament termic şi activare prin reducere pentru sistemul catalitic MgO. $n Fe_2O_3$.

În această lucrare se prezintă influenţa unor adaosuri asupra activităţii catalizatorului de compoziţie optimă, şi anume, MgO. 2 Fe_2O_3 utilizat în reacţie de oxidehidrogenare a *n* - butenelor la butadienă.

1. Partea experimentală. Rezultate şi discuţii

În vederea stabilirii influenţei unor adaosuri asupra activităţii catalitice a sistemului $MgO.2Fe_2O_3$, s-a propus prepararea unei serii de catalizatori, pornindu-se de la catalizatorul de compoziţie optimă $MgO.2Fe_2O_3$, care să conţină suplimentar următoarele elemente: Li, K, Ca, Si, Ti, V, W, Mn, Ni, Cu, Zn, Sn, şi Ce.

La alegerea acestor adaosuri este necesar să se cuprindă o gamă largă de valori ale volumelor atomice, razelor atomice şi ionice ale elementelor respective, presupunîndu-se că ocuparea golurilor tetraedrice şi octaedrice de către aceste elemente va modifica structura spinelică a feritei de magnesiu, modificare ce va avea va rezultat o schimbare a activităţii sau selectivităţii catalitice.

În acelaşi timp, la alegerea acestor adaosuri s-a avut în vedere şi valenţa elementului respectiv; s-au ales elemente cu o singură treaptă de valenţă şi cu trepte diferite de valenţă, deoarece este ştiut că reacţia de oxidehidrogenare a *n* - butenelor la butadienă decurge printr-un mecanism redox, şi, deci, valenţa fixă sau variabilă a elementului adăugat va putea avea o anumită influenţă asupra activităţii catalitice.

Catalizatorii ferită de magneziu cu adaosuri au fost preparaţi în acelaşi mod ca şi catalizatorul de referinţă - MgO. 2 Fe_2O_3 - cu deosebirea că, în etapa de omogenizare umedă a oxidului de fier şi a oxidului de magneziu, s-a adăugat şi o anumită cantitate calculată de compus al elementului de adaos: Li, K, Ca, Si, Ti, V, W, Mn, Ni, Cu, Zn, Sn, şi Ce sub formă de oxid, sare sau alt compus.

Concentraţia în oxid de metal adăugat şi unele caracteristici ale elementelor care au fost adăugate în ferita de magneziu, precum şi materiile prime utilizate la prepararea catalizatorilor sînt redate în tabelul 1.

Formarea reţelelor spinelice normale sau inverse se datoreşte unor factori care reglează repartiţia ionilor în poziţiile *A* (tetraedrice) şi *B* (octaedrice). Dintre aceşti factori se notează valorile razelor golurilor tetraedrice, r_A, şi ale golurilor octaedrice, r_B, care, pentru diferite ferite, sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE RAZELOR TETRAEDRICE (r_A) ŞI OCTAEDRICE (r_B) PENTRU UNELE FERITE CU STRUCTURĂ SPINELICĂ.

Ferită	Goluri tetraedrice		Goluri octaedrice	
	r_A Å	r_{Me}, Å	r_B, Å	r_{Me}, Å
$MgFe_2O_4$	0,58	0,67; 0,78	0,72	0,78; 0,67
$MnFe_2O_4$	0,67	0,91; 0,67	0,72	0,67; 0,91
$ZnFe_2O_4$	0,65	0,82	0,70	0,67
$FeFe_2O_4$	0,55	0,67	0,75	0,83; 0,67

În spineli se pot găsi următorii ioni metalici: Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cu^+, Ag^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Rh^{3+}, Ln^{3+}, (lantanide), Ti^{4+}, Mn^{4+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}. Ionii subliniaţi preferă golurile octaedrice în structura cristalină şi au tendinţa de a forma legături d^2sp^3.

Ionii post tranziţionali tind să ocupe poziţiile tetraedrice şi să formeze legături sp^3.

Ionii Ti^{3+}, V^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ru^{4+}, Ir^{4+} şi Pt^{4+} nu au fost identificaţi în structura cristalului spinelic.

La temperatură înaltă, în majoritatea cazurilor, se produce o distribuţie statistică a ionilor şi ca urmare, structura spinelică normală se transformă într-o structură întîmplătoare. De exemplu, ferita de zinc - $ZnFe_2O_4$ - cu structură spinelică normală, la temperatură înaltă, trece într-o ferită cu structură spinelică întîmplătoare. Distribuţia cationilor în golurile tetraedrice şi octaedrice determină, în mare măsură, proprietăţile fizice ale feritelor cît şi cele catalitice, fiind dependentă de temperatură [5–8].

Bertant [9], utilizînd difracţie de raze X în studiul distribuţiei cationilor în ferita de magneziu, a stabilit că gradul de inversie scade de la 100% la temperatura camerii, la 78% la 1 200°C.

Din măsurători de magnetizare de saturaţie [10–12] s-a arătat că mobilitatea cationilor în ferita de magneziu creşte în prezenţa vacanţelor cationice.

Feritele de tip spinelic formează soluţii solide prin substituirea cu ioni de diverse tipuri. Limita solubilităţii lor în soluţia solidă depinde de mărimea ionuiui care substituie, limită care, în general, este mică dacă dimensiunea ionilor, care substituie, diferă mult de dimensiunea ionului M^{2+}, care formează structura spinelică.

Se pot întîlni următoarele cazuri:

a. Cationul care substituie este monovalent, M^+.

Ionul M^+ se dizolvă în soluţia solidă după reacţia de substituţie:

$$2M^+ \longrightarrow M^+ + Fe^{3+}$$

Dacă asupra feritei de zinc - $ZnFe_2O_4$ - se acţionează cu NaOH, se obţine în final ferita care conţine Na, de tipul $Na_{0,5}Fe_{2,5}O_4$.

b. Cationul care substituie este bivalent, M^{2+}

Ionii M^{2+}, care au raza ionică foarte apropiată de a ionului Fe^{2+}, pot forma o ferită compusă, înlocuind uşor ionii bivalenţi în ferita spinelică. Ionii bivalenţi, care au raza ionică mare, de exemplu: Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, pot să substituie şi ei dar în cantitate mai mică; în acest caz, ei sînt responsabili de deformările interne care au loc în urma substituţiei, deformări care influenţează asupra proprietăţilor feritelor.

c. Cationul care substituie este trivalent M^{3+}.

Ionii Al^{3+}, Cr^{3+} şi Co^{3+}, înlocuind ionii Fe^{3+} din structura spinelică a feritei, formează soluţii solide. De obicei, aceşti ioni se plasează în golurile octaedrice [13,14]. Lantanidele pot substitui ionul Fe^{3+} din ferite în cantităţi mici, deoarece raza lor ionică este considerabil mai mare ca a ionului Fe^{3+}.

d. Cationul care substituie este tetravalent, M^{4+}

Această substituţie se produce după modelul:

$$2Fe^{3+} \longrightarrow M^{2+} + M^{4+}$$
$$3M^{2+} \longrightarrow 2M^+ + M^{4+}$$

ceea ce indică faptul că M^{3+} este substituit cu ajutorul M^{4+} şi M^{2+} ($M^{4+}_{\odot} = Ti^{4+}; Si^{4+}$).

Dacă se connsideră ferita $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ în care ionii Fe^{3+} sînt substituiţi cu ioni Fe^{2+} şi Ti^{4+} se obţine o soluţie solidă de forma:

$$Ti_x^{4+}\,Fe_{1+x}^{2+}\,Fe_{2-2x}^{3+}\,O_4$$

care, prin creşterea cantităţii de substituent, va forma în final ferita $TiFe_2^{2+}O_4$, adică TiO_2. 2 FeO.

e. Cationul care substituie este pentavalent, M^{5+}.

Reacţia de substituţie cu ioni M^{5+} se produce după modelul:

$$3\,Fe^{3+} \longrightarrow 2\,M^{2+} + M^{5+}$$
$$3\,M^{2+} \text{ sau } 2\,Fe^{3+} \longrightarrow M^+ + M^{5+}$$

Dacă se adaugă la o ferită oxizi ca: As_2O_5, Bi_2O_5, V_2O_5 sau P_2O_5 se produce o modificare a proprietăţilor feritei, în special a proprietăţilor magnetice, datorită, probabil, înlocuirii unor ioni din nodurile reţelei feritei cu ioni M^{5+}.

f. Alte posibilităţi de formare a soluţiilor solide.

Soluţiile solide pot lua naştere şi în urma umplerii nodurilor libere ale reţelei de tip spinelic cu ioni metalici. De exemplu, dacă se trece γ - Fe_2O_3 în ferita de tip spinelic, care conţine noduri libere ale reţelei cationice, se obţine:

$$Fe_{2/3}^{3+}\,\square_{1/3}\,Fe_2^{3+}\,O_4$$

unde $\square$ reprezintă nodul gol al reţelei, care poate fi ocupat cu alţi ioni, de exemplu, ioni de Li care substituie ionii de Fe^{3+} după formula:

$$Fe_{1/3}^{3+} + \square_{2/3} \longrightarrow M+$$

unde $\square$ se ocupă cu ioni de Li obţinîndu-se:

$$Li_x\,Fe_{(2/3-x/3)}^{3+}\,\square_{(1/3-2x/3)}\,Fe_2^{3+}\,O_4$$

care, în cazul unei substituţii limitate, devine:

$$Li_{0,5}\,Fe_{2,5}\,O_4$$

Oxizii metalelor monovalente şi bivalente se dizolvă în soluţia solidă în cantitate mică, cationii metalului adăugat distribuindu-se între nodurile reţelei.

Cantitatea de oxid de metal adăugat, care se dizolvă în soluţia solidă, este invers proporţională cu logarit-

mul razei ionice [15].

Oxizii metalelor tri şi tetravalente, care în multe cazuri au reţea spinelică, se dizolvă uşor în feritele de tip spinelic.

Din analiza prezentată se poate concluziona că adaosurile introduse în ferită duc la modificarea proprietăţilor structurale, şi deci, şi cele catalitice ale feritei.

Adaosurile la ferita de magneziu se pot clasifica astfel:

A. Adaosuri solubile în ferită:

Li, Na, K, Ca, Sr^x, Ba^x, Al, Ga, In, Sb^x, Y^x, Ti, Ni, Cr. unde: *x* este în cantităţi mici.

B. Adaosuri care formează alte faze (de tipul indicat):

Ti ——> $TiFeO_3$

Nb ——> $Mg_5Nb_5O_{15}$

Ta ——> $Mg_5Ta_4O_{15}$

Mo ——> $MgMoO_4$

W ——> $MgWO_4$

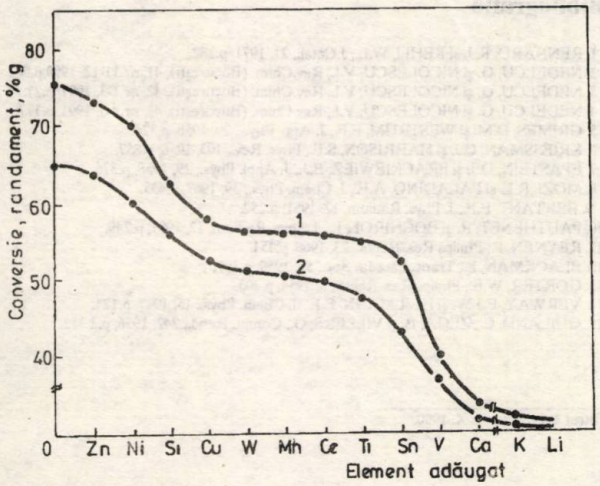


Fig. 1. Activitatea catalizatorului MgO. 2 Fe_2O_3 cu adaosuri; cantitatea de oxid de metal adăugat = 2%; temperatura de reacţie = 480°C:

1 – conversie totală n- butene; 2 – randament în butadienă.

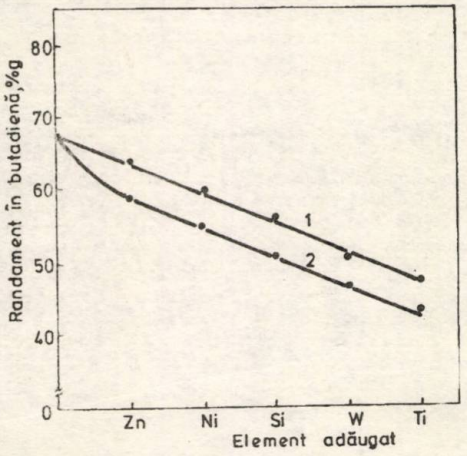


Fig.2. Randamentul în butadienă obţinut cu catalizatorul MgO. 2Fe_2O_3 cu adaosuri; temperatura de reacţie = 480°C:

1– 2% oxid de metal adăugat;2 – 10% oxid de metal adăugat.

C. Adaosuri solubile în reţeaua spinelică care măresc permeabilitatea magnetică: Li, Ca, In, Ga.

D. Adaosuri insolubile în reţeaua spinelică care măresc permeabilitatea magnetică: B, Pb, Bi, Mo, W.

Testele de activitate s-au efectuat cu catalizatorii preparaţi, utilizînd materiile prime indicate în tabelul 1, după reducere cu hidrogen la 500°C timp de 60 min., pentru a stabili, într-o primă etapă, influenţa oxidului de metal adăugat într-o cantitate de 2% asupra activităţii catalitice a catalizatorului MgO. 2Fe_2O_3. Rezultatele obţinute în urma testelor de activitate, redate în figura 1, ilustrează faptul că randamentul în butadienă, pentru întreaga serie de catalizatori, este inferior, în comparaţie cu randamentul în butadienă obţinut cu catalizatorul de referinţă MgO. 2 Fe_2O_3, ceea ce dovedeşte că prezenţa adaosurilor modifică esenţial structura catalizatorului ferită de magneziu. Se remarcă activitatea catalitică foarte mică a catalizatorilor care conţin Li, K şi Ca.

Într-o serie nouă, pentru unii catalizatori reprezentativi, care conţin Zn, Ni, Si, W, Ti, s-a mărit cantitatea de oxid de metal adăugat de la 2, la 10%. Rezultatele obţinute, în urma testării catalizatorilor, prezentate în figura 2, arată că randamentul în butadienă scade cu creşterea cantităţii de oxid de metal adăugat.

Dintre toţi oxizii adăugaţi la catalizatorul de referinţă MgO. 2 Fe_2O_3, numai ZnO nu a micşorat în mod deosebit randamentul în butadienă. Din acest motiv s-au preparat, prin aceeaşi metodă şi cu aceleaşi materii prime, o nouă serie de catalizatori, urmărindu-se înlocuirea treptată şi totală a Mg cu Zn, adică din ferita de magneziu cu structură spinelică inversă să se obţină ferita de zinc cu structură spinelică normală. În această nouă serie de catalizatori s-a menţinut constant raportul atomic Fe : Me (Mg + Zn) = 4 : 1.

Compoziţia chimică a acestor catalizatori este redată în tabelul 3.

Rezultatele obţinute în urma testării catalizatorilor, prezentate în figura 3 (în figură se păstrează numele catalizatorilor din tabelul 3) arată că, cu creşterea cantităţii de ZnO introdusă în ferita de magneziu, scade conversia n - butenelor, randamentul şi selectivitatea în butadienă a catalizatorilor testaţi în reacţia de oxidehidrogenare a n - butenelor la butadienă. Această comportare poate fi atribuită schimbărilor structurale

Tabelul 3

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A CATALIZATORILOR TERNARI Fe - Mg - Zn.

Nr. crt.	Catalizator	Fe_2O_3, % gr.	MgO, % gr.	ZnO, %gr.
1.	Fe_4Mg (MgO. 2Fe_2O_3)	88,89	11,11	-
2.	$Fe_4Mg_{0,91}Zn_{0,09}$	88,00	10,00	2,00
3.	$Fe_4Mg_{0,75}Zn_{0,25}$	86,40	8,10	5,50
4.	$Fe_4Mg_{0,50}Zn_{0,50}$	84,04	5,25	10,68
5.	$Fe_4Mg_{0,25}Zn_{0,75}$	81,85	2,55	15,60
6.	Fe_4Zn(ZnO. 2Fe_2O_3)	79,73	-	23,27

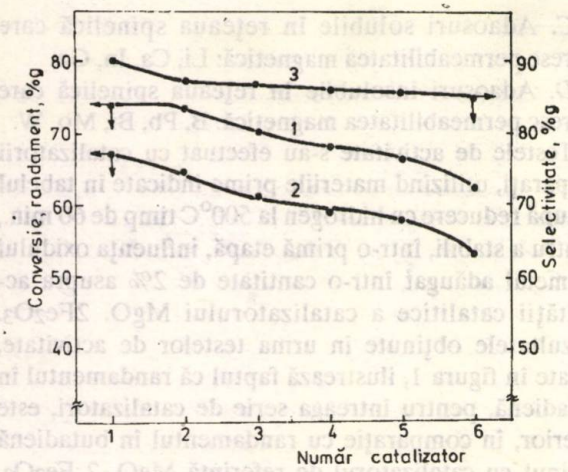


Fig.3 Activitatea catalizatorului Fe–Mg–Zn în reacţia de oxidehidrogenare a n–butenelor la butadienă; temperatura de reacţie=480°C:

1 – conversie totală n–butene; 2 – randament în butadienă; 3 – selectivitate în butadienă.

care se produc în ferita de magneziu la adăugarea ZnO cît şi scăderii cantităţii totale de Fe_2O_3 din catalizator, ceea ce conduce şi la scăderea cantităţii de Fe_2O_3 în exces (liber).

Concluzii

Cercetările efectuate cu privire la activitatea catalitică în reacţia de oxidehidrogenare a *n* - butenelor la butadienă a sistemului catalitic MgO. 2 Fe_2O_3 cu adaosuri duc la următoarele concluzii:

- în procesul de preparare a catalizatorilor ferită de magneziu cu adaosuri se produc transformări esenţiale în structura catalizatorului de referinţă MgO. 2 Fe_2O_3;
- structurile care se formează în catalizatorul MgO. 2 Fe_2O_3, modificat de diverşi oxizi metalici, sînt defavorabile procesului de oxidehidrogenare a *n* - butenelor la butadienă, deoarece randamentul în butadienă scade pentru întreaga serie de catalizatori studiaţi;
- activitatea catalizatorilor cu adaosuri scade cu creşterea cantităţii de oxid de metal adăugat;
- transformarea feritei de magneziu - din spinel cu structură inversă - prin înlocuirea MgO cu ZnO, în ferită de zinc - spinel cu structură normală, nu duce la obţinerea unui catalizator cu performanţe superioare comparativ cu catalizatorul de referinţă - MgO. 2 Fe_2O_3.

Caracterizarea structurală a sistemului catalitic MgO. 2 Fe_2O_3 cu adaosuri, în vederea stabilirii structurilor active din masa de catalizator şi a comportării acestora cu cele din catalizatorul de referinţă MgO. 2 Fe_2O_3, va indica modificările structurale produse de elementele adăugate în catalizator, modificări care duc la scăderea activităţii catalitice. Aceste aspecte ale cercetării vor fi tratate într-o publicaţie viitoare.

Bibliografie

1. RENNARD, R.J. şi KEHLI, W.L., J.Catal., 21, 1971, p.282.
2. NEDELCU, G. şi NICOLESCU, V.I., Rev.Chim. (Bucureşti), 41, nr.11-12, 1990,p.881
3. NEDELCU, G. şi NICOLESCU, V.I., Rev.Chim. (Bucureşti), 42, nr.1-3, 1991, p.21.
4. NEDELCU, G. şi NICOLESCU, V.I., Rev.Chim. (Bucureşti), 42, nr.4-5, 1991, p.177.
5. GRIMES, D.M. şi WESTRUM, E.F., J. App. Phys., 29, 1958, p.324.
6. KRIESSMAN, C.J. şi HARRISON, S.E., Phys. Rev., 103, 1956, p.857.
7. EPASTEIN, D.J. şi FRACKIEWIEZ, B.J., J. Appl. Phys., 29, 1958, p.376.
8. MOZI, R.L. şi PALADINO, A.E., J. Chem. Phys., 39, 1963, p.435.
9. BERTANT, E.F., J. Phys. Radium, 12, 1951, p.252.
10. PAUTHENET, R. şi BOCHIROL, L., J. Phys. Radium, 12, 1951, p.249.
11. REYNEN, P., Philips Res. Repts., 23, 1968, p.151.
12. BLACKMAN, L., Trans. Faraday Soc., 55, 1959, p.391.
13. GORTER, W.E., Philips Res. Repts., 9, 1954, p.403.
14. VERWAY, E.J.W. şi HEILMANN, E.L., J. Chem. Phys., 15, 1947, p.174.
15. GUILAND, C., ZEGA, B. şi VILLERS, G., Compt. Rend., 242, 1956, p.2 312.

Intrat în redacţie: 2. X. 1990.

IOAN PREJMEREANU

Bazele fizice de acţiune ale albitorilor optici

C.Z.:677.827.3

The existing data regarding the activity of the optical whiteners and of the main factors interforcing in the decreasing or redemption of the fluorescence are presented. Starting from the color theory and from the electron spectra, a model of the physical activity of these substances which might facilitate the optimum synthesis means, the handling, storage and application of optical whiteners, for the obtaining of higher effects, is established.

Анализируются имеющиеся данные по образу действия оптических отбеливателей и основные факторы, влияющие на снижение или затухание флуоресценции. При этом, на основе теории цвета и электронных спектров установлена модель физического проявления этих веществ, которая имеет целью облегчение нахождения оптимальных путей синтеза, обращения, хранения и использования оптически отбеливающих веществ для получения улучшенных результатов.

Acţiunea albitorilor optici derivă din proprietăţile fizice specifice moleculelor acestor compuşi organici. Se cunoaşte faptul că albitorii optici absorb radiaţiile ultraviolete din spectrul luminos şi le remit în domeniul vizibil sub formă de radiaţie fluorescentă albăstruie.

Pentru înţelegerea fenomenului, se cuvin cîteva precizări legate de teoria culorii şi de spectrele electronice ale moleculelor poliatomice.

Se cunoaşte faptul că pentru ca o substanţă să apară colorată trebuie să absoarbă radiaţii din domeniul vizibil, respectiv, între 400 nm şi 800 nm, culorile spectrului luminii solare repartizîndu-se în ordinea prezentată în figura 1.

Albul, suma fizică a culorilor spectrului vizibil este o culoare aparte, deşi teoretic este acromatică. Ca şi în cazul culorilor propiu-zise, albul este o senzaţie vizuală subiectivă asociată cu lumina incidentă [1].

Culoarea albă rezultă în urma reflexiei totale a radiaţiei luminoase, respectiv, lipsa absorbţiei în domeniul vizibil.

Fiind vorba de o reflexie omogenă totală, în cazul albului, culoarea este acromatică ca şi în cazul reflexiei omogene parţiale (culoare cenuşie) şi nule (culoarea neagră). Aceste culori acromatice nu sînt de fapt colorate, spre deosebire de celelalte culori denumite cromatice.

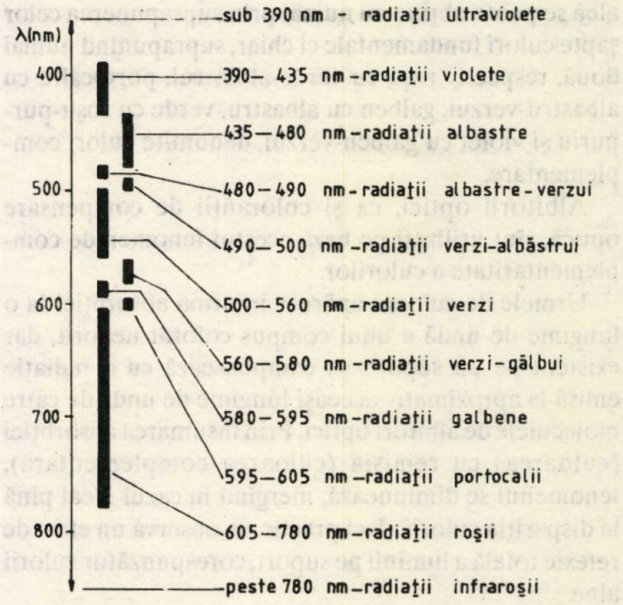


Fig. 1 Repartiţia culorilor în spectrul vizibil.

Chim.IOAN PREJMEREANU, IMECO - S.A., Bucureşti.

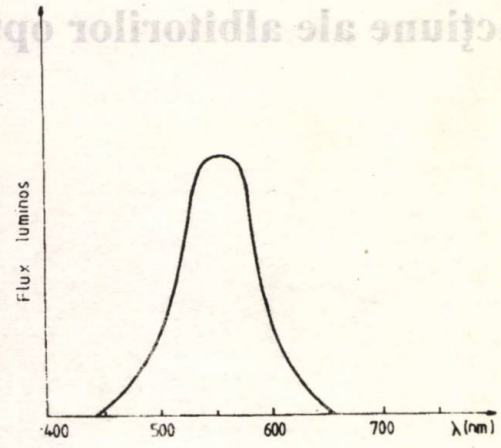


Fig. 2. Repartiţia sensibilităţii vizuale în spectrul vizibil.

Teoretic, albul nu are nuanţe colorate, însă, în practică există tonuri colorate care diferenţiază nuanţele de alb. Prin compararea a două substanţe albe, una dintre acestea fiind mai luminoasă şi mai puţin galbenă, se poate afirma că aceasta este mai albă.

Sensibilitatea ochiului omenesc nu este egală pentru toate zonele spectrului vizibil. Valoarea maximă a acestei sensibilităţi, aşa cum reiese din figura 2, este aproximativ de 556 nm, deci se percep mult mai bine radiaţiile galben-verzui, orice impuritate de acest fel influenţînd negativ senzaţia de alb.

Culorile alb şi gri se deosebesc prin luminozitate, care se poate caracteriza prin intermediul coeficientului de remisie. Prin utilizarea raportului coeficienţilor de remisie la lungimile de undă de 550 şi 420 nm se poate determina coloraţia gălbuie. În cazul unui raport supraunitar, suportul are o nuanţă galbenă care este cu atît mai intensă, cu cît raportul acesta are o valoare mai mare [2].

Se ştie, încă din observaţiile de recompunere a luminii, făcute de Newton şi Musschenbrock, că lumina albă se poate obţine nu numai prin suprapunerea celor şapte culori fundamentale ci chiar, suprapunînd numai două, respectiv roşu cu verde-albăstrui, portocaliu cu albastru-verzui, galben cu albastru, verde cu roşu-purpuriu şi violet cu galben-verzui, denumite culori complementare.

Albitorii optici, ca şi coloranţii de compensare optică, sînt utilizaţi pe baza acestui fenomen de complementaritate a culorilor.

Urmele de culoare apărute în urma absorbţiei la o lungime de undă a unui compus colorat nedorit, dar existent pe un suport se compensează cu o radiaţie emisă la aproximativ aceeaşi lungime de undă de către moleculele de albitori optici. Prin însumarea absorbţiei (culoarea) cu remisia (culoarea complementară), fenomenul se diminuează, mergînd în cazul ideal pînă la dispariţia culorii, deci practic, se observă un efect de reflexie totală a luminii pe suport, corespunzător culorii albe.

Albitorii optici au astfel, capacitatea de a micşora nuanţa gălbuie, nu datorită scăderii intensităţii de remisie, ci, dimpotrivă, completînd intensitatea remisiei, efectul final fiind de creştere a strălucirii albului [3].

Spectrele electronice ale moleculelor poliatomice complexe, în care există electroni σ, n şi π prezintă unele particularităţi care determină apariţia fenomenului de culoare.

Excitarea electronilor angajaţi în legături simple necesită o energie de ordinul a cîtorva eV din care cauză absorbţia substanţelor respective se manifestă în ultravioletul îndepărtat (ca în cazul metanului şi al omologilor imediat superiori). Existenţa electronilor neparticipanţi, a căror excitare este mai uşoară, determină deplasarea absorbţiei la lungimi de undă mai mari, deplasare care ajunge aproape de vizibil în cazul electronilor π ai dublei legături.

De îndată ce absorbţia atinge spectrul vizibil în violet, substanţa dobîndeşte culoarea complementară care este galbenul. Din acest motiv, în orice serie omoloagă, primii compuşi coloraţi au o culoare gălbuie.

Explicaţia fizică a acţiunii albitorilor optici constă în fenomenul de fluorescenţă. Prin iradierea unei molecule cu radiaţii capabile să excite sistemul electronic, ea va absorbi aceste radiaţii, revenind apoi la starea normală într-un timp foarte scurt - de ordinul 10^{-8} s -, atît prin remisia unei radiaţii de fluorescenţă, cît şi prin pierdere de căldură sau dezactivare prin ciocniri.

Revenirea la starea iniţială poate lăsa, însă, molecula într-o stare vibratoare superioară celei fundamentale (fig. 3, *a*), rezultînd cuante mai sărace în energie decît cele absorbite, în acest caz frecvenţa fiind deplasată în spectru spre roşu, conform regulii lui Stokes (1952).

Scăderea frecvenţei, respectiv a energiei cuantei emise poate fi şi datorită unor tranziţii neradiante produse de ciocniri sau de alte cauze, care determină aducerea moleculei la nivele vibratoare mai coborîte (fig. 3, *b*).

În cazul în care molecula se găsea înainte de absorbţie pe un nivel de vibraţie superior celui normal (excitări termice, ciocniri cu alte molecule), revenirea din starea excitată se poate face la un nivel vibratoriu mai coborît decît cel iniţial, fotonul emis avînd o energie mărită. Aceste tranziţii, denumite anti-Stokes (fig. 3, *c*), produc o deplasare în spectru spre lungimi de undă mai mici. Tranziţiile anti-Stokes sînt favorizate de creşterea temperaturii, deci de agitaţie termică mai intensă [4, 5].

În cadrul compuşilor organici ale căror molecule prezintă fenomenul de fluorescenţă, doar o anumită categorie acţionează ca albitori optici, elementul restrictiv constînd în valoarea lungimii de undă la care are loc absorbţia şi remisia.

Pentru exemplificare, se prezintă cele trei situaţii corespunzînd unui absorbant UV (fig. 4, *a*), albitor optic (fig. 4, *b*) şi a unui colorant fluorescent (fig. 4, *c*) [6].

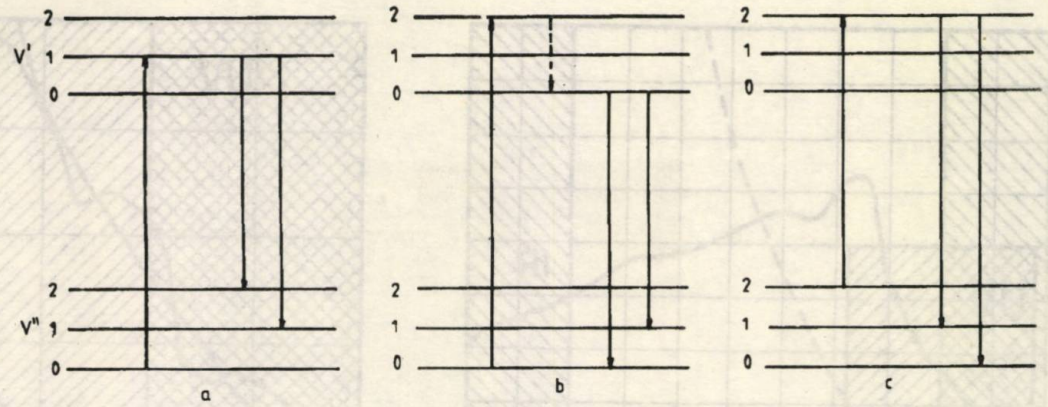


Fig. 3. Tranzaţii Stokes (a, b) şi anti-Stokes (c).

Se observă că în cazul absorbantului UV, atît absorbţia, cît şi remisia energetică are loc în domeniul UV, fenomenul nefiind sesizabil de ochiul omenesc. În cazul colorantului fluorescent, absorbţia are loc în domeniul vizibil, deci suportul apare colorat, iar remisia adaugă o fluorescenţă într-o altă culoare sau nuanţă, efect fiind o culoare rezultantă strălucitoare.

Cazul prezentat în figura 4 *b*, în care absorbţia are loc în domeniul UV (ochiul nepercepînd o culoare anumită), iar remisia în domeniul vizibil, în general în regiunile verde-albăstrui, albastru sau violet, constituie baza fizică de acţiune a albitorilor optici.

Radiaţiile UV compun aproximativ 5% din întreaga radiaţie solară. În comparaţie cu lumina solară, spectrul de radiaţii al unui corp incadescent la o temperatură de 2 800°C are un conţinut mai redus în radiaţii UV, aşa cum rezultă de fapt şi din figura 5. Prin urmare, la o iluminare artificială, efectul albitorilor optici va fi mai scăzut datorită scăderii cantităţii de radiaţii UV care determină fenomenul de fluorescenţă. Fluorescenţa este mai accentuată în cazul iluminării cu ajutorul tuburilor fluorescente decît în cazul lămpilor cu incadescenţă cu conţinut bogat în radiaţii galbene şi roşii.

Sînt consideraţi superiori acei albitori optici care pot absorbi radiaţiile cu lungimi de undă între 335 nm şi 375 nm şi care prezintă fluoreşcenţă între 400 nm (violet) şi 435 nm (albastru), pînă la 500 nm (verde-albăstrui), cu un randament de transformare apropiat de 100%. Raportul dintre energia radiaţiei de fluorescenţă şi cea de absorbţie în UV se numeşte randament energetic de fluorescenţă ale cărui valori se află între 0 şi 1. Raportul dintre numerele cuantice ale luminii radiate de substanţă şi numerele cuantice ale luminii absorbite este randamentul cuantic de fluorescenţă (sau, mai general, de luminescenţă) [7].

S-a costatat că există o dependenţă între absorbţia în UV şi fluorescenţă, în sensul că diferenţa Δ (cm^{-1}) între maximul de absorbţie şi maximul de fluorescenţă (fig.6) se poate calcula conform ecuaţiei $\Delta = 2{,}5\ (nH)$, în care *nH* reprezintă valoarea diferenţei frecvenţei (cm^{-1}) la jumătatea intensităţii curbei de absorbţie. Cu ajutorul acestei reguli, cunoscute sub numele de regula lui P e s t e m e r [8], se poate determina prin simpla măsurare a absorbţiei în UV a unui albitor optic, maximul de fluorescenţă, care oferă indicii asupra nuanţei fluorescenţei.

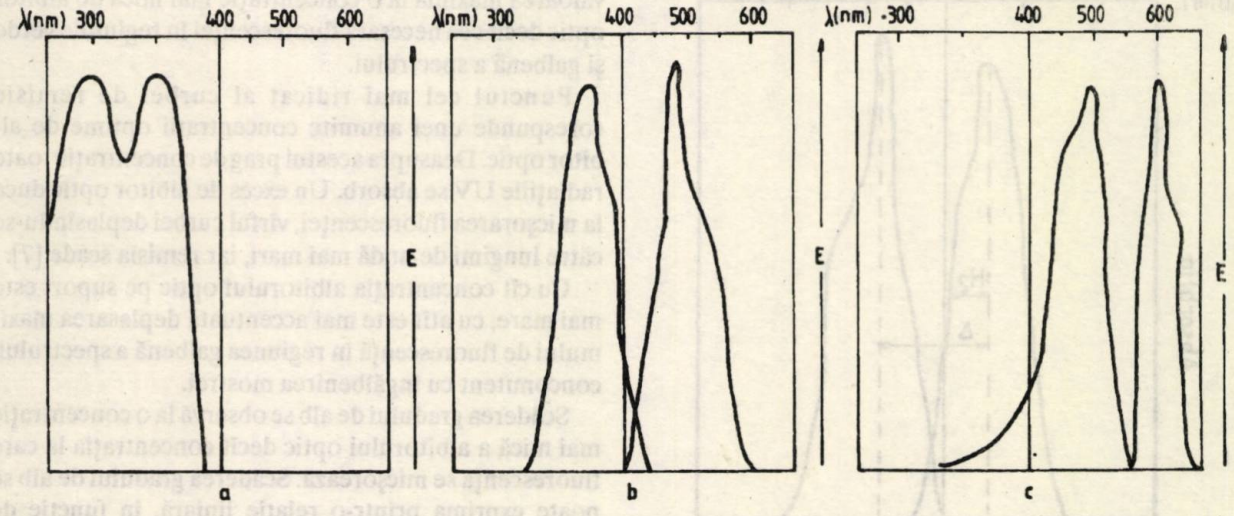


Fig. 4. Compuşi fluorescenţi:
a– Compus fluorescent absorbant UV; b– albitor optic; c – colorant fluorescent.

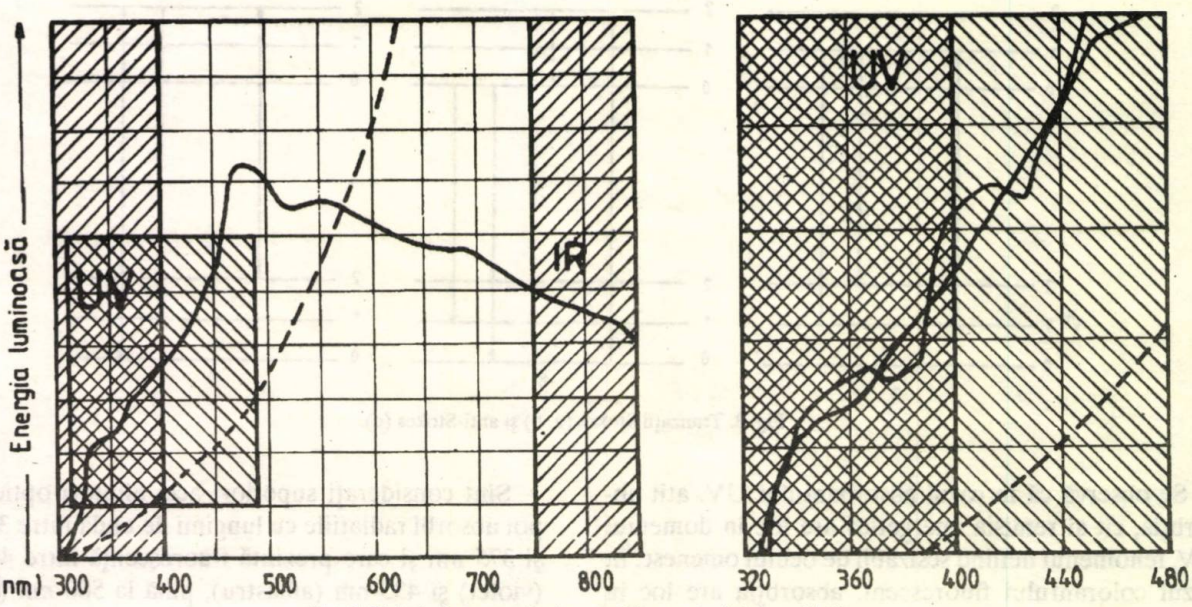


Fig. 5. Relaţia Intre sursă şi repartiţia spectrului de radiaţii:
—— lumină solară; ------ lumina unui corp incandescent la 2 800°C.

S-a constatat, la aplicarea pe diverse suporturi a unor albitori optici, că există şi excepţii de la această regulă [9], îndeosebi în cazul în care molecula albitorului optic formează legături secundare cu substratul sau chiar cu solventul.

Eficienţa albitorilor optici depinde de intensitatea de fluorescenţă. Cu cît fluorescenţa este mai intensă, cu atît creşte şi strălucirea suprafeţei respective [10].

Factorii de bază care influenţează intensitatea fluorescenţei sînt:

- structura chimică a albitorilor optici;
- proprietăţile materialului care se supune albirii optice şi gradul său de alb iniţial;
- concentraţia albitorilor optici;
- natura adaosurilor utilizate sau impurităţilor existente.

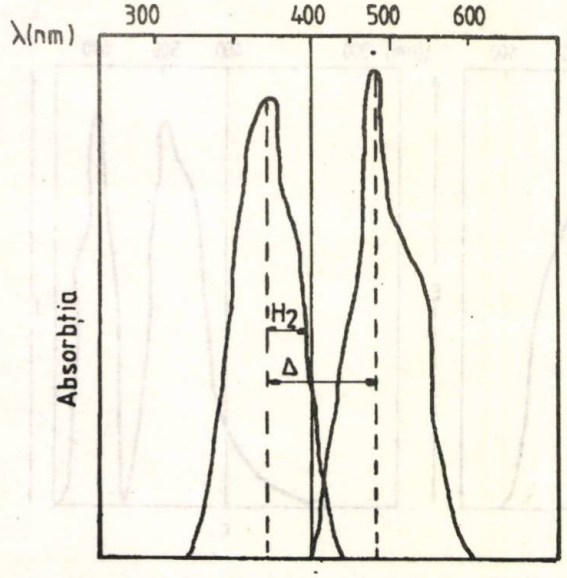


Fig. 6 Regula lui Pestemer între maximul de absorbţie şi de fluorescenţă.

Energia vibratoare a stării excitate se poate pierde prin ciocniri cu alte molecule, prin izomerizare *cis-trans*, prin ruperi de legături sau prin transfer de energie unor atomi, molecule sau ioni capabili să accepte această energie (stingători de fluorescenţă).

Mărirea concentraţiei soluţiilor provoacă peste un anumit prag o slăbire a fluorescenţei explicată prin dezexcitarea prin ciocniri de specia a II-a cu molecule neexcitate sau chiar cu moleculele solventului.

Creşterea concentraţiei albitorului optic micşorează distanţa dintre molecule, crescînd interacţiunea lor reciprocă, ceea ce duce la o stingere a fluorescenţei datorită concentraţiei. Pragul de concentraţie este diferit de la un albitor optic, la altul, în funcţie de structura sa moleculară [11, 12].

Fluorescenţa corespunzătoare regiunilor violetă şi albastră a spectrului (unde de lungime scurtă) atinge valoarea maximă la o concentraţie mai mică de albitor optic decît cea necesară fluorescenţei în regiunile verde şi galbenă a spectrului.

Punctul cel mai ridicat al curbei de remisie corespunde unei anumite concentraţii optime de albitor optic. Deasupra acestui prag de concentraţie toate radiaţiile UV se absorb. Un exces de albitor optic duce la micşorarea fluorescenţei, vîrful curbei deplasîndu-se către lungimi de undă mai mari, iar remisia scade [7].

Cu cît concentraţia albitorului optic pe suport este mai mare, cu atît este mai accentuată deplasarea maximului de fluorescenţă în regiunea galbenă a spectrului, concomitent cu îngălbenirea mostrei.

Scăderea gradului de alb se observă la o concentraţie mai mică a albitorului optic decît concentraţia la care fluorescenţa se micşorează. Scăderea gradului de alb se poate exprima printr-o relaţie liniară, în funcţie de concentraţia de albitor optic [13].

Micşorarea gradului de alb este legată, de asemenea,

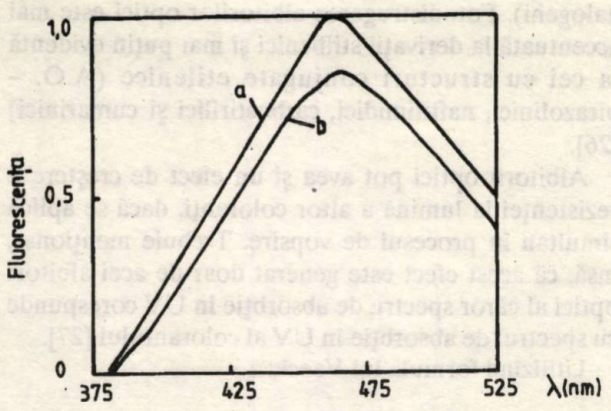


Fig. 7. Dependenţa fluorescenţei de ionii de Ca^{2+}:
a – albitor optic (Stralex UN); b – albitor optic + ioni Ca^{2+}

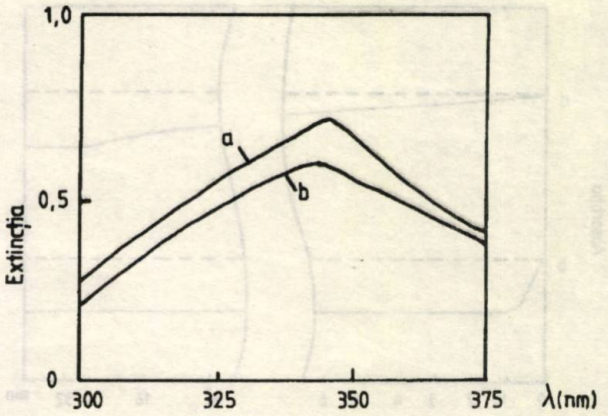


Fig. 8. Dependenţa fluorescenţei de ionii de fier:
a – albitor optic (Stralex UN); b – albitor optic + ionii Fe^{3+}

şi de o depunere pe suport a albitorului optic nelegat (surplus), care în stare liberă fiind de culoare galben-brună provoacă, de asemenea, îngălbenirea [14].

La creşterea concentraţiei de albitor optic se măreşte, totodată, şi gradul de agregare a moleculelor pe suport [15].

Pe suporturi celulozice se consideră că intensitatea fluorescenţei se supune ecuaţiei lui Merrit, nefiind deci proporţională cu concentraţia:

$$F = A[X(C + X)^{e-kx}]$$

unde:

A reprezintă intensitatea fluorescenţei;

X - concentraţia albitorului optic;

e - o constantă dependentă de coeficientul de absorbţie al materialului textil;

A şi k - constante [16].

O altă cauză care influenţează fluorescenţa albitorilor optici o constituie prezenţa unor agenţi externi, fie atomi sau molecule, fie influenţe ale luminii.

În prezenţa ionilor de calciu, magneziu sau a unor metale grele, se pot forma anumiţi complecşi sau agregate moleculare care duc la scăderea concentraţiei şi, deci, a fluorescenţei. În această stuaţie, se constată şi un uşor efect batocrom (fig. 7), apreciat vizual prin scăderea calităţii albului şi apariţia unei nuanţe verzui [17].

Fenomenul de scădere a fluorescenţei se manifestă de la un anumit prag de concentraţie în sus, deoarece s-a observat că sărurile de calciu şi magneziu - funcţionînd ca electroliţi - măresc absorbţia albitorilor optici pe fibră, fără micşorarea gradului de alb. Din acest motiv, se poate folosi la utilizarea albitorilor optici în industrie apă nedecurizată, care, însă, nu trebuie să conţină alţi stingători de fluorescenţă.

Prezenţa sărurilor de fier coboară sensibil valoarea fluorescenţei şi, deci, a gradului de alb. S-a determinat că valoarea concentraţiei ionilor de fier nu trebuie să depăşească 2 mg/l [18], la peste 40 mg/l producîndu-se stingerea totală a fluorescenţei [19]. La o concentraţie de 3 mg/l are loc o reducere a fluorescenţei cu circa, 15%, aşa cum reiese din figura 8.

Sărurile de mangan şi cupru influenţează, de asemenea, în mod negativ fluorescenţa [20], iar cele de aluminiu şi zinc, într-o măsură mai redusă [18].

Sărurile care conţin anioni de tip Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, NO_3^- modifică, de asemenea, foarte puţin fluorescenţa [18]. Se ştie, însă, că în multe cazuri NaCl utilizat ca electrolit duce la fixarea albitorului optic pe substrat şi la creşterea apreciabilă a gradului de alb, din acest motiv, întrecînd cu mult efectul negativ de reducere a fluorescenţei datorat anionului Cl^-.

Reducerea fluorescenţei este influenţată, de asemenea, de prezenţa altor substanţe ca polifenolii (hidrochinona, pirogalolul), coloranţii acizi şi bazici, materialele de umplere utilizate la fabricarea hîrtiei şi materialelor plastice [21], anilina, iodul, benzenul, nitrobenzenul, O_2, Cl_2, NO. Prin acţiunea NO_2 din atmosferă se produce o degradare a gradului de alb, prin formarea unor componente galbene [14].

Sînt semnalate şi cazuri în care degradarea unor albitori optici de tipul pirazolinic scade cu creşterea conţinutului de copolimeri ai acrilonitrilului cu acetat de vinil sau acrilamidă, accelerînd, însă, degradarea fotochimică a altor compuşi prezenţi în copolimer (violet de metil) [22].

Scăderea fluorescenţei poate avea loc deci, fie prin formarea unor complexe nefluorescente prin interacţia albitorului optic cu alte molecule sau anioni (diminuarea statică a fluorescenţei), fie prin reacţii bimoleculare între albitorul optic aflat în stare excitantă şi alţi agenţi (diminuarea dinamică a fluorescenţei) [23].

Ionii de hidrogen joacă rolul unor stingători de fluorescenţă prin diminuare dinamică, respectiv, prin schimbarea structurii moleculare. Ca urmare, creşterea pH duce la intensificarea fluorescenţei, iar scăderea acestuia determină o diminuare a fluorescenţei [18].

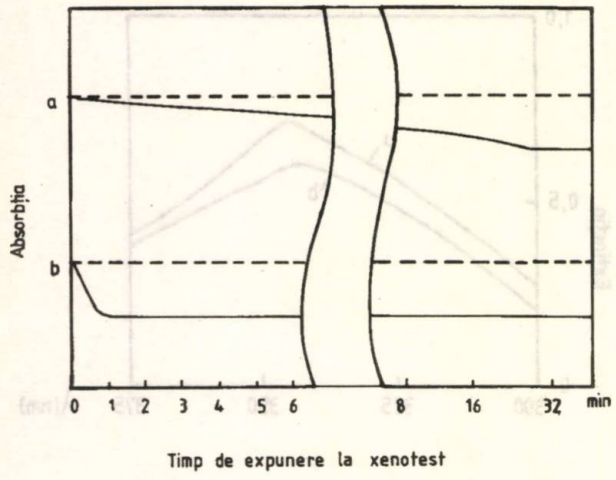


Fig. 9. Modificarea absorbţiei sub acţiunea luminii unor albitori optici:
——A.O. stilbentriazinic; ------A.O. pirazolinic;
a = concentraţie 0,1 g/l; b = concentraţie 100g/l.

Fenomenul de fluorescenţă este afectat pînă la dispariţie în unele cazuri de introducere în moleculă a unor atomi sau radicali slab legaţi ca I, NO_2 şi alţii, prin fenomenul de predisociere în urma excitării electronice.

Acţiunea luminii este un alt factor care acţionează asupra reducerii fluorescenţei, acţiune ce are loc atît asupra soluţiilor, cît şi asupra suporturilor albite. Scăderea rezistenţei la lumină, respectiv, scăderea fluorescenţei, este determinată atît de modificarea sistemului fluorescent al moleculei prin asociaţii moleculare sau fenomene fotochimice, cît şi de descompunerea chimică sau fotochimică a moleculei în produse care pot absorbi lumina în vizibil sau în ultraviolet şi care reduc sau sting fluorescenţa [24, 25].

Transformările pe care le pot suferi albitorii optici sub acţiunea luminii depind de structura chimică a

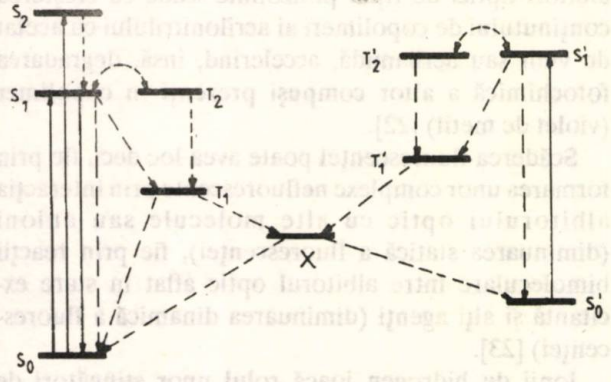


Fig. 10. Tranziţii radiante şi neradiante ale izomerilor cis şi trans:
——tranziţii radiante; -------tranziţii neradiante;
S— stări singlet; T—stări triplet; X—stare intermediară.

acestora şi de prezenţa unor adaosuri (ioni metalici, halogeni). Fotodistrugerea albitorilor optici este mai accentuată la derivaţii stilbenici şi mai puţin evidentă la cei cu structuri conjugate etilenice (A.O. – pirazolinici, naftilimidici, carbostirilici şi cumarinici) [26].

Albitorii optici pot avea şi un efect de creştere a rezistenţei la lumină a altor coloranţi, dacă se aplică simultan în procesul de vopsire. Trebuie menţionat, însă, că acest efect este generat doar de acei albitori optici al căror spectru de absorbţie în UV corespunde cu spectrul de absorbţie în UV al colorantului [27].

Utilizînd formula lui Vaeck:

$$\Delta E_a = [(L)^2 + \Delta AB]^{1/2}$$

unde:

L este diferenţa de luminozitate între o probă expusă la lumină şi cea neexpusă;

ΔAB - diferenţa de cromaticitate, s-a putut determina că la un contrast $\Delta E_a = 3$ al unei probe albite optic expuse la lumină, gradul de alb exprimat după formula Berger scade la o valoare echivalentă utilizării iniţiale doar a 30% din concentraţia albitorului optic [28].

Sub acţiunea luminii solare sau a altor surse care conţin radiaţii UV, sensibilitatea soluţiilor de albitor optic creşte, fluorescenţa scăzînd din intensitate, astfel încît după 3 zile ajunge la 25% din valoarea iniţială [7].

Există diferenţe mari în ceea ce priveşte stabilitatea la lumină, respectiv fluorescenţa, între albitorii optici cu structură stilbentriazinică şi a altora cu structuri diferite [16, 26], aşa cum rezultă din figura 9. Acest l;ucru se datorează posibilităţii de a forma izomeri *cis-trans* a albitorilor optici cu structură stilbentriazinică, cu propietăţi fizice diferite.

Izomerizarea *trans-cis*, specifică albitorilor optici stilbentriazinici, este un proces fotochimic ce are loc prin absorbţia unei cuante de energie care ridică molecula la un nivel energetic superior.

Rotaţia sistemului molecular la forma *cis* nefluorescentă are loc printr-o stare intermediară de triplet şi implică decuplarea electronilor π ai dublei legături [29, 30].

Tranziţiile de tip nefluorescent, în cazul izomerilor *cis*, sînt redate în figura 10.

Datorită influenţei deosebite în realizarea fluorescenţei, respectiv a gradului de alb, fotoizomerizarea a fost studiată la albitorii optici stilbenici sub aspectul structurii chimice, structurii electronice, nivelurilor electronice, termodinamic [26, 31].

Analizîndu-se stabilitatea fotochimică a unei serii de albitori optici stilbentriazinici, în cazul prezenţei unor substituenţi aromatici şi alifatici, prin determinarea concentraţiei izomerului *trans* la echilibru şi în urma iradierii unor soluţii cu concentraţia de 2×10^{-3}, 2×10^{-2} şi 1×10^{-1}% cu radiaţii UV, se costată că, la timpi suficient de mari de iradiere, indiferent de concentraţia soluţiei, stabilitatea structurilor aromatice este mai

scăzută decît a celor alifatice [32].

Soluţiile apoase ale albitorilor optici de tip stilbentriazinic sînt foarte sensibile la lumină. Prin creşterea concentraţiei, această sensibilitate scade prin creşterea gradului de agregare a moleculelor şi se micşorează mobilitatea acestora în soluţie.

În ceea ce priveşte efectul de alb indus pe un anumit suport, se cunoaşte faptul că doar izomerul *trans* este capabil de substantivitate, datorită formei planare, în timp ce izomerul *cis* este neplanar, avînd o configuraţie de elice [33].

În concluzie, ca urmare a acţiunii albitorilor optici, radiaţiile UV invizibile ochiului omenesc sînt transformate în radiaţii vizibile albastru-violete care compensează, prin efectul de complementaritate, nuanţele gălbui, eliberînd suportul de această culoare şi ducînd la un efect de alb. În acest fel, albitorii optici acţionează ca un transformator de frecvenţă a radiaţiilor, în sensul micşorării frecvenţei. Existînd o creştere a cantităţii de lumină care se reflectă în domeniul vizibil, are loc şi o creştere a luminozităţii, respectiv a strălucirii suportului albit optic. Cu toate acestea, efectul principal nu este de creştere a luminozităţii, ci de compensare a deficitului de albastru, fără creşterea cantităţii de gri a luminii, deci fără apariţia fenomenului de grizare.

Cunoscînd principalii factori care determină scăderea fluorescenţei, se pot alege căile optime de sinteză, manipulare, păstrare şi întrebuinţare a albitorilor optici care să permită obţinerea unor efecte superioare.

Bibliografie

1. DONZE, J.J., L'industrie textile, 1177, nr.5, 1987, p.519.
2. SADOV, F., SOKOLOVA, N.M., SIKONOVA, I.A., KARCIAGHIN, M.V. şi KALININA, K.G., "Practica de laborator pentru tehnologia chimică a materialelor", Ed. Ghizlegpraw, 1955.
3. SORENSEN, T., Ingenioren, 32, 1965.
4. CĂDARIU, I., "Chimie fizică", I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967, p.517.
5. JULG, A., "Chimie Quantique", Ed. Dunod, Paris, 1967.
6. ***The Chemistry of Synthetic Dyes, V, Ed. Venkataraman, K., Academic Press, New York, şi Londra, 1971, p.538.
7. EMELIANOV, A.G., şi RASKINA, I.H., "Înălbitori optici şi aplicarea lor industrială", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979, p.16.
8. PESTEMER, M., BERGER, A. şi WAGNER, A., Schweiz Ver. Faerbereifachleuten, Fachorgan Textilveredlung, 19, 1964, p.420.
9. MARUYAMA, T., KOBAYASKI, D., KUROKI, N. şi KONISHI, K., Kogy Kagaku Zasshi, 68, 1965, p.1 707, C.A. 64, 11352 d, 1966.
10. HEIDE, K şi OBSTFELDER, W., Text Faserstofftechn, 6, 1956.
11. ALLEN, E., Am. Dyest. Rep., 14, 1959, p.27.
12. HALL, A., Hostery Times, 451, 1966, p.73
13. GRANCARIC, A.M. şi SOLJACIC, I., Mell. Textilber., 62, 1981, p.11.
14. McEVANS, J. şi MURDOCH, W., J.S.D.C., 97, 1981, p.6.
15. MASAKO, H., J.Chem.Soc.Japan.Ind., I, 1960, p.118.
16. GLARUM, S. şi PENNER, S., Am.Dyest.Rep., 10, 1954, p.310.
17. LANTER, J., J.S.D.C., 4, 1966, p.125.
18. WEBER, K. şi SKURIE, Z., Crot.Chem.Acta., 2, 1957, p.115.
19. MAKAROVA, T.P., Himiceskie volokna, 5, 1966, p.35.
20. FISCHER, F. şi BRUNNER, F., Aplicarea albitorilor optici în masă şi la suprafaţa hîrtiei, articole Geigy.
21. KLING, A. şi KURS, I., Mell. Textilber., 6, 1961, p.698.
22. HIDETO, S.S, KIYOTO, G. şi CHIYO, W., J.S.D.C., 99, 1983, p.3.
23. LIPPERT, E., Angew, Chem., 75, 1961, p.695.
24. DINCĂ, V., Buletin LAIC, Bucureşti, 5, 1984, p.112.
25. DAVIDSON, R.S., KING, D., LEWIS, D.M. şi JONES, S.K.R., J.S.D.C., 101, 1985. p.291.
26. STUDZINSKI, O.P., GREBENKINA, V.M. şi PONOMARIOVA, R.P., Himia i himiceskaia tehnologhia, 27, nr.7, 1984, p.799.
27. DZIADÎGA, I.I., Textilnaia promîşlenost, 5, 1981, p.68.
28. CĂLIN, C., MIHAI, A. şi STOENESCU, C., Rev.Chim., (Bucureşti), 33, nr.2, 1982, p.90.
29. GEOGIU, D., J.Am.Chem.Soc., 90, nr.15, 1968, p.3 907.
30. BĂDOIU, L. şi DINCĂ, V., Buletin LAIC, Bucereşti, nr.5, 1984, p.102.
31. PREJMEREANU, I., Rev.Chim., (Bucureşti), 35, nr.5, p.407, 1984.
32. PREJMEREANU, I. şi CULIC, C.V., Rev.Chim. (Bucureşti), 35, nr.7, 1984, p.59?.
33. BEVERIDGE, D.L. şi JAFEE, H., J.Am.Chem.Soc., 87, nr.23, 1965, p.5 340.

Intrat în redacţie: 11. VII. 1990.

ILEANA PONORAN
CAMELIA GEORGETA CĂLIN
PETRUŢA SÂRBU

Aspecte privind sinteza aminelor terţiare - materii prime pentru obţinerea unor auxiliari textili

C.Z.: 547.553.3:677.8

The paper has in view the obtaining of fatty amines by an easier technological process which may eliminate the technical and labour protection difficulties in the reducing alkylation phase of the existing process of amonium quaternary salts manufacturing. The synthesis amines of the alkyl-alkylacetoxy-polyethylene-ammonium chloride type may be used as antistatic agents for cotton-type and wool-type synthetic fibres.

Целью работы является получение жирных аминов при помощи более простово процесса с устранением технических трудностей и трудностей, связанных с охраной труда, сушествующих на стадии восстановительного алкилирования в применяемом в настоящее время процессе получения четвертичных аммониевых солей. Синтезированные амины типа хлористого алкил-диалкилацетоски - полиэтилен - амониа могут быть использованиы как антистатизирующие средства для синтетических волокон типа шерсти и хлопка

Această lucrare face parte dintr-un studiu mai amplu privind lărgirea gamei de auxiliari textili, pe bază de alchilamine, utilizate în diferite faze ale procesului de preparare şi finisare ale fibrelor textile sintetice. Auxiliarii sintetizaţi sînt din categoria sărurilor cuaternare de amoniu [1,2]. Faza tehnologică de bază a tuturor procedeelor de sinteză a substanţelor tensioactive cationice de tipul sărurilor cuaternare de amoniu o reprezintă sinteza aminelor, care este decisivă pentru transpunerea industrială a procesului.

Necesitatea practică de obţinere a aminei terţiare grase printr-un procedeu mai simplu, care să elimine unele dificultăţi de natură tehnică şi de protecţie a muncii la faza de alchilare reductivă (metilare), a condus la elaborarea unui proces tehnologic, care constă în reacţia de condensare a unui alcool gras (C_8 -C_{20}) cu o amină secundară scurtă, cum este dietilamina, în prezenţa sitelor moleculare de 4 Å drept agent de deshidratare.

Interesul faţă de această clasă de produse este justificat, pe de o parte de importanţa teoretică pe care o prezintă sinteza alchilaminelor cu lanţ hidrocarbonat lung de 8 – 20 atomi de carbon, iar pe de altă parte de multiplele posibilităţi de aplicare ale acestor substanţe: acţiune bactericidă, obţinerea agenţilor tensioactivi cationici etc.

Partea experimentală

Studiul de laborator a avut drept scop stabilirea parametrilor optimi ai reacţiei de condensare, urmărindu-se influenţa materiilor prime, a timpului de reacţie, a cantităţii de site moleculare utilizate asupra randamentului în produs finit - amina terţiară.

În tabelul 1 sînt prezentate principalele caracteristici ale materiilor prime folosite în sinteze.

Pentru absorbţia apei din mediul de reacţie s-au utilizat site moleculare de 4 Å, cu o capacitate de absorbţie a apei de 20 g/100g site şi cu o rezistenţă mecanică de 1,42 kgf/mm^2.

Experimentele s-au efectuat pe o instalaţie de laborator, care constă într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, termometru şi agitare magnetică, deoarece agitarea mecanică energică produce măcinarea sitelor într-un timp foarte scurt. Încălzirea s-a făcut electric.

Dr. ing. ILEANA PONORAN, dr. chim. CAMELIA GEORGETA CĂLIN şi ing. PETRUŢA SÎRBU, Academia de Studii Economice - Bucureşti. Facultatea de Management în Industrie, Construcţii şi Transporturi.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE MATERIILOR PRIME

Nr. crt.	Caracteristici	Fracţiunea alcooli C7 - C9	Fracţiunea alcooli C10-C11	$C_{12}H_{25}OH$	$C_{16}H_{33}OH$	Dietilamină $NH(C_2H_5)_2$
1	Aspect	lichid	ulei	foiţe	solzi albi	ulei
2	Masă moleculară	130	165	186,3	242	73
3	Culoare	incolor	incolor	incolor	incolor	incolor
4	Temperatură de topire, °C	–	–	23,8	50	48
5	Temperatură de fierbere,°C	195	240	145	340	56,3
6	Densitate d_4^{20}	0,826	0,830	0,8234	0,8042	0,7040
7	Indice de refracţie, n_D^{20}	1,4312	1,4380	–	–	1,3860
8	Conţinut în alcooli, %	$C_7 = 17$ $C_8 = 25,75$ $C_9 = 20,10$ $C_{10} = 0,83$	$C_9 = 4,97$ $C_{10} = 72,36$ $C_{11} = 11,22$	–	–	–
9	Indice aciditate, mg KOH/g subst.	0,17	4,1	–	–	–
10	Indice de saponificare, mg KOH/g subst.	0,09	4,9	–	–	–
11	Solubilitate în apă	insolubil	insolubil	insolubil	insolubil	solubil 81,5g/100ml
12	Solubilitate în solvenţi organici	soluţie alcoolică	soluţie alcoolică	soluţie alcoolică	soluţie 102g/100ml	soluţie alcoolică, eter

În balon au fost introduşi reactanţii, alcoolul şi dietilamina în raport molar de 1:1 şi sitele moleculare care au fost activate în prealabil la 105°C sub vid, timp de 8 h. S-a lucrat cu o cantitate de 0,5 mol alcool octilic sau alcool decilic, în vederea stabilirii condiţiilor limită de reacţie, apoi cu fracţiuni de alcooli graşi C_7-C_9 şi C_{10}-C_{11}, calitate tehnică; sitele moleculare folosite au fost de fabricaţie indigenă.

Temperatura, care a fost ridicată foarte lent, deoarece în cazul tuturor sintezelor se produce spumare puternică, a fost măsurată în lichid. Refluxarea s-a efectuat la temperatura maximă înregistrată. Timpul de reacţie s-a menţinut, în general, la valori scăzute, deoarece din datele experimentale a reieşit că randamentul global scade cu creşterea timpului de reacţie, iar cantitatea de apă separată rămîne constantă peste un anumit timp de reacţie după cum rezultă din datele prezentate în figura 1.

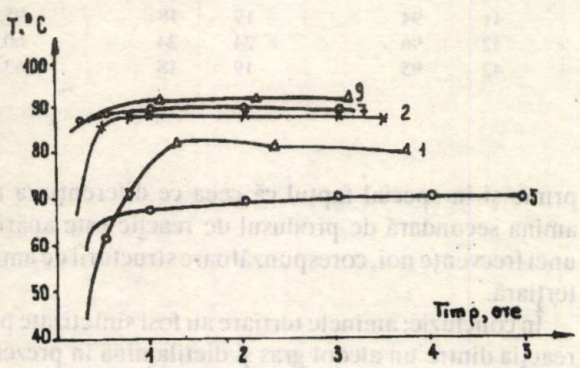


Fig. 1. Variaţia temperaturii cu timpul:
1, 2, 5 – sinteze cu octanol
7,9 – sinteze cu decanol

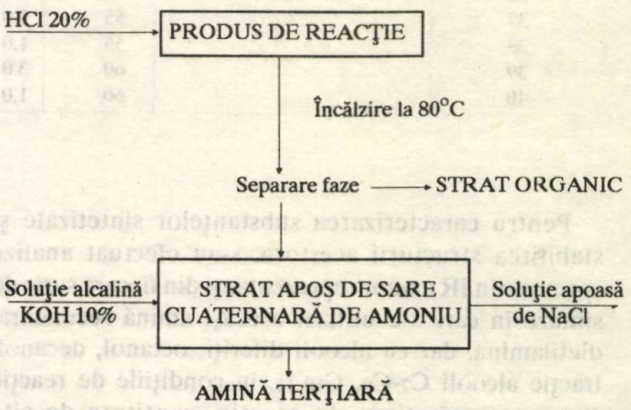
Din analiza acestor date se observă că randamentul maxim se obţine la un timp de reacţie de 1-3 h şi la o cantitate de site moleculare de 50-55 g/0,5 mol alcool gras. Temperaturile de lucru în mediu de reacţie s-au menţinut sub 100°C, iar temperatura de refluxare la 45-50°C.

În tabelul 2 sînt prezentaţi principalii parametri la care au fost efectuate sintezele.

Substanţele sintetizate în condiţiile prezentate au fost analizate pentru stabilirea parametrilor tehnologici corespunzători randamentelor maxime în amină terţiară (tabelul 3).

Separarea aminelor terţiare din amestecul de reacţie s-a realizat numai pentru sintezele în care s-a obţinut o cantitate de peste 25 % amină terţiară.

Schema după care s-au condus separările de amine terţiare a fost următoarea:



Conform acestei scheme, s-au obţinut amine terţiare relativ pure cu un randament de 72 - 80 %, insolubile în apă, dar solubile în soluţie de alcool–benzen.

Tabelul 2

PARAMETRII ŞI CONDIŢIILE DE SINTEZĂ A AMINELOR TERŢIARE

Nr. crt.	Alcool gras folosit, mol/g	Site molec., g	Timp reacţie, h	Temp. reacţie, °C		Apă separată, ml		Rand. global %
				vapori	lichid	teoretic	practic	
1	Fracţiunea C_7 - C_9	20	4.0	45	89	19	18	93,5
2	0,5/70	40	4,0	-	89	19	20	86,4
3	Fracţiunea C_8H_{17}-OH	20	4.25	45	80-82	19	18	51,9
4		20	3,5	-	88	19	17	96,5
5	0,5/65	40	2,75	-	74	19	20	61,4
6		30	6,0	-	75	19	19	60.5
7		30	6,5	-	68	19	19	71.4
8		40	6,5	-	88	19	21	91,1
9		60	4,5	50	97	19	25	41.67
10	Fracţiunea C_{10}-C_{11}	20	6,0	51	89	24	21	83,6
11	0,5/85	40	6,0	-	91	24	25	66,4
12	$C_{10}H_{21}$-OH	20	3,0	54	89	24	23	79,8
13		20	8,0	-	89	24	20	92,0
14	0,5/79	40	2,75	-	89	24	26	56,3
15		40	8,0	-	89	24	25	65,7
16		60	4,75	51	90	24	28	50,7
17	$C_{10}H_{21}$-OH	45	4,5	48	82	59	64	74,5
18		45	3,0	48	100	19	20	77,2
19	0,5/79	50	4,0	56	95	24	24	82,3
20		50	2,0	48	102	19	18	80,0
21		55	3,0	54	92	24	25	94,5
22		55	1,0	45	95	19	18	93,3
23		60	3,0	54	90	24	24	60.7
24		60	1,0	48	82	19	18	64,2
25	$C_{12}H_{25}$-OH	45	5,0	46	90	54	60	72.7
26		45	3,0	46	95	19	20	75,2
27	0,5/93	50	4,0	40	100	24	24	91,4
28		50	2,0	42	98	19	21	93,1
29		55	3,0	45	96	24	26	87,2
30		55	1,0	39	95	19	22	89,5
31		60	3,0	45	100	24	25	56,3
32		60	1,0	40	96	19	20	63,4
33	$C_{16}H_{33}$-OH	45	4,0	45	96	45	50	75,4
34		45	3,0	45	96	19	21	78,2
35	0,5/121	50	5,0	39	100	24	23	90,2
36		50	2,0	36	100	19	19	92,7
37		55	3,0	40	95	24	22	89,5
38		55	1,0	41	94	19	18	95,2
39		60	3.0	42	96	24	24	60,1
40		60	1,0	42	95	19	18	63.0

Pentru caracterizarea substanţelor sintetizate şi stabilirea structurii acestora, s-au efectuat analize spectrale în IR a unor reprezentanţi din fiecare serie de sinteze în care s-a utilizat aceeaşi amină secundară, dietilamina, dar cu alcooli diferiţi: octanol, decanol, fracţie alcooli C_7-C_9, C_{10-11}, în condiţiile de reacţie (temperatură, timp de reacţie, cantitate de site moleculare) prezentate.

În atribuirile de structură s-au luat în consideraţie benzile datorate vibraţiilor de valenţă ale materiilor prime şi în special faptul că ceea ce diferenţiază net amina secundară de produsul de reacţie este apariţia unei frecvenţe noi, corespunzătoare structurii de amină terţiară.

În concluzie: aminele terţiare au fost sintetizate prin reacţia dintre un alcool gras şi dietilamină în prezenţa sitelor moleculare drept agent anhidrizant. Sitele moleculare utilizate în proces au fost activate timp de 8 h la 205°C, înaintea fiecărei sinteze efectuate.

Sintezele s-au efectuat şi pe o instalaţie micropilot,

Tabelul 3

UNELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE SEMNIFICATIVE ALE MATERIILOR PRIME ŞI ALE PRODUSELOR DE BAZĂ

Nr. sinteză	Densitate d_4^{20}	Indice de refracţie n_D^{20}	Indice OH, mg KOH/g	Conţinut de amină, %	
				secundară	terţiară
Fracţiunea C_7-C_9	0,8260	1,4312	460,12	–	–
C_8H_{17}-OH	0,8300	1,4373	375,37	–	–
Fracţiunea C_{10}-C_{11}	0,8300	1,4380	364,53	–	–
$C_{10}H_{21}$-OH	0,8292	1,5358	274,52		
17	0,8350	1,4325	250,21	7,53	15,25
18	0,8300	1,4330	245,35	6,25	17,14
19	0,8240	1,4327	206,17	6,81	20,83
20	0,8370	1,4333	210,15	6,57	19,17
21	0,8250	1,4328	207,20	5,26	20,10
22	0,8320	1,4335	195,75	5,05	23,13
23	0,8220	1,4329	170,25	4,32	21,17
24	0,8240	1,4335	150,30	4,45	25,02
$C_{12}H_{25}$-OH	0,8234	1,4338*	230,15	–	–
25	0,8230	1,4312	210,75	5,21	14,12
26	0,8250	1,4317	207,16	4,65	16,75
27	0,8210	1,4318	196,85	3,95	25,03
28	0,8110	1,4315	198,40	3,78	28,18
29	0,8200	1,4310	169,87	2,50	30,15
30	0,8150	1,4296	170,53	3,75	31,36
31	0,8120	1,4285	152,16	1,98	32,05
32	0,8050	1, 4282	155,18	1,93	33,76
$C_{16}H_{33}$-OH	0,8042	1,4391**	168,76	–	–
$NH(C_2H_5)_2$	0,7045	1,3873	–	93,12	–
33	0,8070	1,4376	150,20	6,25	16,25
34	0,8080	1,4380	153,16	6,04	16,01
35	0,8050	1,4382	148,10	5,86	18,34
36	0,7960	1,4375	145,17	5,75	20,75
37	0,7930	1,4380	147,25	3,77	27,18
38	0,7920	1,4372	130,20	3,25	29,53
39	0,7850	1,4363	125,86	2,01	33,18
40	0,7820	1,4365	124,17	2,80	32,65

* la 25°C; ** la 54°C.

sub reflux şi la temperatura optimă, eliminîndu-se agitarea mecanică, care duce la sfărîmarea sitelor moleculare.

Aminele terţiare sintetizate au fost analizate şi caracterizate prin metode analitice curente în vederea stabilirii purităţii şi a randamentelor procesului.

Parametrii optimi de lucru au fost: temperatura de reacţie 95-100°C, timpul de reacţie 1-2 h, 100-110 g site moleculare de 4 Å/ mol de alcool gras.

După separare şi purificare au fost obţinute amine terţiare cu randamente de 70-80 %, ceea ce poate constitui o bază de fabricare a unor intermediari în vederea sintezei unor săruri cuaternare de amoniu, folosite pentru fabricarea unor auxiliari textili de prelucrare.

Bibliografie

1. LIRAGE, J., L'Uzine Chimique, 1, 1967, p.217.
2. BENHAUMON, W., Chimie Industrie, 6, 1965, p.620.
3. GABOR, K., Magyar Kemi Sarja, 21, nr.12, 1966, p.677.
4. STERN, R.L. şi BOLAN, E.N., Chem.Ind., 20, 1967, p.825.
5. DOLI, I.V., Izv. Akad.Nauk URSS, 9, 1968, p.43.
6. *** Microsimpozion ICECHIM Poster, ian.1987.

Intrat în redacţie: 9. X. 1989.

GHEORGHE BORA
LUCIA BEU
DORIN BREAZU
MARIA BORA
ADRIANA ONOFREI

Studiul obţinerii butilbenzenilor şi al acilării lor în prezenţa halogenurilor de aluminiu

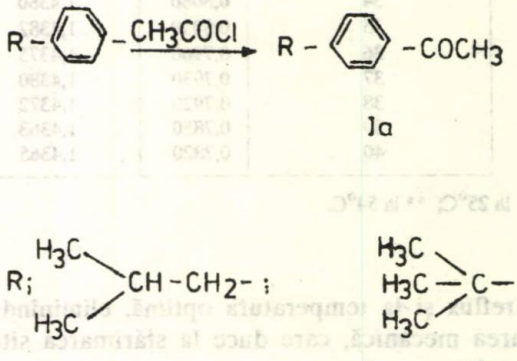
C.Z.:547.536.1:66.095.1

In view of manufacturing phenyl-propionic acids, non-steroid anti-inflammatory drugs, the conditions of iso(tert)butyl benzenes conversion to acylated derivatives were studied as well as the direct condensation of the iso(tert)buthyl benzene with propionic chlorine (bromine) α acid. The reaction parameters were established on the basis of physical chemical studies, the analytical studies being done by gas chromatography. The reaction products were characterized spectrally (IR,RMN) and by elementary analysis.

Для получения фенилпропионовых кислот, противовоспалительных нестероидных лекаственных веществ, изучались условия превращения изо / трет. / бутилбензолов в ацилированные производные, а также прямая конденсация изо / трет. / бутилбензола с α - хлор / бром / пропионовой кислотой. Параметры реакции были установлены на основе физико - химического изучения, с применением газхроматографии для аналитического контроля. Продукты реакции охарактеризованы спектрально / ИК, ЯМР / и при помоши элементарного анализа.

În scopul sintezei acizilor fenilpropionici, medicamente nesteroidice antiinflamatoare, s-au studiat condiţiile de transformare a izo(*terţ*)-butilbenzenilor în derivaţi acilaţi, precum şi condensarea directă a izo(terţ)-butilbenzenului cu acid α-clor(brom)-propionic.

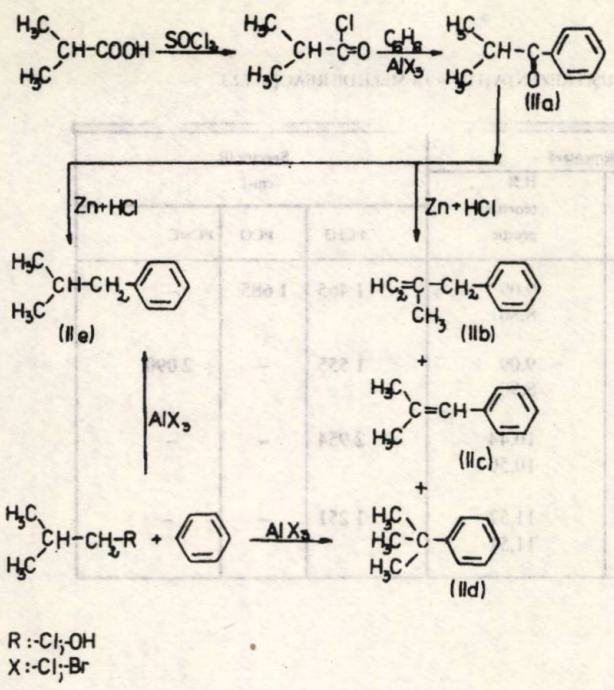
Există diferite metode de obţinere a acizilor izo(*terţ*)-butilfenilpropionici [1,6,7], ficcare necesitînd ca materie primă izo(*terţ*)-butilbenzenul, respectiv, izo(*terţ*)butil-*p*-acetilbenzenul. Una din metodele de obţinere a izo(*terţ*)-butil-*p*-acetilbenzenului este expusă în schema 1 de reacţie:



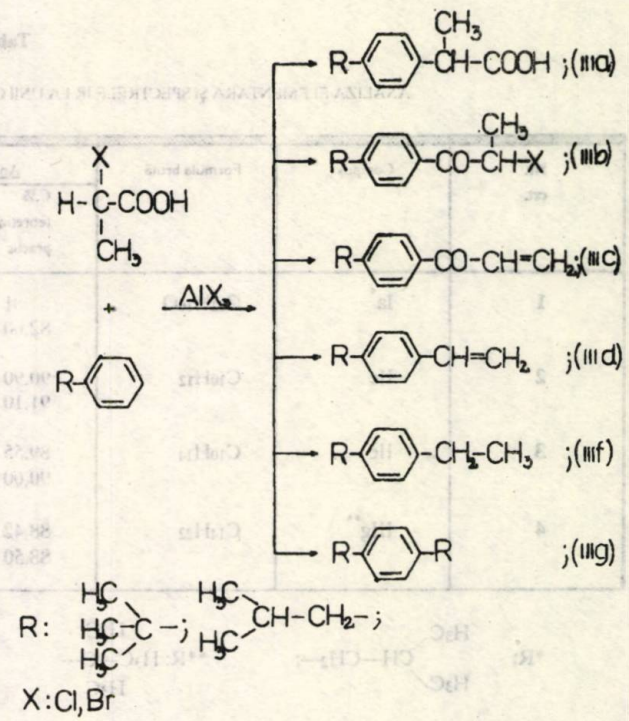
Schema 1

În continuare se va trata sinteza izo(*terţ*)-butilbenzenului, izo(*terţ*)-butil-*p*-acetilbenzenului, precum şi condensarea directă dintre izobutilbenzen şi acidul α-clor(brom)-propionic. În vederea obţinerii izo(*terţ*)-butilbenzenului s-au testat diferite metode de sinteză, aplicabile în industrie şi pe instalaţiile universale din fabricile de medicamente [2,4]. O alchilare directă Friedel Crafts a benzenului duce, datorită efectului de izomerizare, numai la *terţ*-butilbenzen. Din acest motiv s-a preconizat succesiunea de reacţii notate în schema 2 de reacţie (clorura acidului izobutiric se condensează cu benzenul rezultînd izobutirofenonă care se reduce la izobutilbenzen). Conversia în direcţia formării produselor secundare II*b* şi II*c* scade printr-o reducere energică, mărind mult raportul zinc: acid clorhidric. Un alt intermediar în sinteza acidului izobutilfenilpropionic, după cum se vede şi din schema 1 este izobutil-*p*-acetilbenzenul (I*a*). Acilarea se poate efectua cu clorură de acetil sau anhidridă acetică la temperaturi scăzute [4], în diferiţi solvenţi apolari. La purificarea izobutil-*p*-acetilbenzenului prin distilare a rămas în blaz un reziduu. În urma distilării acestui reziduu la vid înaintat, s-a obţinut un produs cristalin de culoare albă cu p.t. 123-125°C. În primă fază părea a fi un produs secundar de la acilarea izobutilbenzenului. Efectuînd, însă, acilări cu izobutilbenzen de o

Chim. GHEORGHE BORA, dr. chim. LUCIA BEU, chim. DORIN BREAZU şi ing. ADRIANA ONOFREI, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.
Farm. MARIA BORA, Oficiul Farmaceutic, Cluj-Napoca.



Schema 2



Schema 3

puritate avansată (100%) şi izobutilbenzen obţinut prin metoda reducerii Clemensen, s-a concluzionat că acest produs secundar cu p.t. 123-125°C este unul din produsele secundare rezultate în reacţia de reducere a izobutirfenonei (II*b* sau II*c*), arătate în schema 2 de reacţie. În scopul determinării condiţiilor optime de reacţie, în vederea obţinerii izobutilbenzenului cu randamente cît mai ridicate, s-a analizat acest produs în vederea stabilirii structurii sale. S-au efectuat analiza elementară, spectrele IR, RMN, datele obţinute fiind notate în tabelul 1. Din analiza elementară s-a constatat că produsul nu are oxigen în moleculă, deci nu poate fi un mono sau diacil derivat. În spectrul RMN, apar picurile caracteristice celor două grupări: -CH_3, -CH= şi grupării aromatice, dubla legătură a fost decelată prin adiţie de brom. Din aceste date rezultă că produsul secundar obţinut la reducerea izobutirfenonei are structura II*c* din schema 2 de reacţie. Acest produs secundar se formează în proporţie de 20-25% în cazul unei reduceri mai blînde şi în timp îndelungat. Efectuînd reduceri energice şi în timp scurt, proporţia în acest produs secundar II*c* scade pînă la 5%.

Avînd în vedere atît datele din literatură [3], cît şi cele privind identificarea produselor secundare din reacţia de reducere cu zinc şi acid clorhidric a izobutirfenonei se poate reda schema 2 de reacţie cu privire la obţinerea izo(*terţ*)-butilbenzenului şi a produselor secundare.

S-au efectuat încercări de obţinere a acidului 2(4-izobutilfenil)propionic printr-o condensare directă a izobutilbenzenului cu acid α-clor(brom)-propionic sau a esterilor etilici respectivi în prezenţă de clorură de aluminiu sau bromură de aluminiu, reacţia decurgînd teoretic în diferite direcţii după cum se arată în schema 3 de reacţie. Reacţia de condensare s-a condus astfel încît proporţia în produsul III*a* să fie cît mai ridicată. Lucrînd la temperatura de 0°C, reacţia nu a avut loc, izolîndu-se produsele de plecare; prin creşterea temperaturii rezultă un reziduu solid destul de greu de purificat. După mai multe purificări s-a obţinut un produs unitar cu p.t.78-80°C, care s-a presupus a fi unul din produsele secundare posibile arătate în schema 3 de reacţie.

În vederea conducerii reacţiei înspre formarea produsului IIIa s-a încercat stabilirea structurii produsului secundar, care s-a purificat şi izolat, avînd p.t.78-80°C. În acest sens, s-a efectuat analiza elementară, spectrele IR, RMN şi spectrele de masă. Comparînd intensităţile fragmentelor obţinute cu cele din catalogul de spectre de masă şi ţinînd cont de analiza elementară, spectrele IR şi RMN, s-a ajuns la concluzia că substanţa cu p.t.78-80°C este 1,4-di-terţ-butilbenzenul (III*g*) [5].

S-a încercat schimbarea diferiţilor parametrii de reacţie în vederea obţinerii produsului IIIa cu randamente cît mai ridicate.

Partea experimentală

Prepararea izobutirofenonei

Într-un balon prevăzut cu agitare, refrigerent ascendent, termometru, pîlnie de picurare se introduc 0,12 l benzen anhidru, se răceşte la temperatura de 0-5°C, cînd se adaugă 0,4 moli clorură de aluminiu anhidră. Sub agitare se adaugă treptat clorura acidului izobutiric. După terminarea adăugării clorurii acide se refluxează o oră după care se răceşte la temperatura

Tabelul 1.

ANALIZA ELEMENTARĂ ŞI SPECTRELE IR LA UNII COMPUŞI PREZENTAŢI ÎN SCHEMELE DE REACŢIE 1,2,3.

Nr. crt.	Compus	Formula brută	Analiza elementară C,% teoretic/ practic	Analiza elementară H,% teoretic/ practic	Spectre IR, cm-1 νCH3	Spectre IR, cm-1 νCO	Spectre IR, cm-1 νC=C
1	Ia*	$C_{12}H_{16}O$	[illegible]81 82,00	9,09 8,80	1 465	1 685	–
2	IIc	$C_{10}H_{12}$	90,90 91,10	9,09 8,90	1 555	–	2 090
3	IIe	$C_{10}H_{14}$	89,55 90,00	10,44 10,50	2 954	–	–
4	IIIg**	$C_{14}H_{22}$	88,42 88,50	11,57 11,51	1 251	–	–

*R: $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-$; **R: $H_3C-\overset{H_3C}{\underset{H_3C}{C}}-$

camerei, cînd amestecul de reacţie se toarnă peste gheaţă. Se separă straturile, după care stratul organic este supus distilării, la început la presiune normală, apoi la vid cînd se colectează izobutirfenonă la temperatura de 100-110°C şi la presiune de 10-15 mm Hg.

Prepararea izobutilbenzenului

Într-un balon prevăzut cu agitare, refrigerent ascendent, pîlnie de picurare se introduc 16 g şpan de zinc activat, 90 ml apă şi 18 ml acid clorhidric. Se aduce amestecul de reacţie la reflux cînd se începe adăugarea izobutirfenonei sub agitare. După aceea se mai introduc 38 ml acid clorhidric şi se refluxează timp de 60 min. Sfîrşitul reacţiei se urmăreşte gaz-cromatografic. Izobutilbenzenul se separă de stratul apos şi este supus anhidrificării în vederea continuării reacţiei la faza următoare. Se obţine izobutilbenzen cu o dozare de 95-98% şi p.f.=168-170°C.

Studiul analitic

Determinarea izobutirfenonei în izobutilbenzen

Într-un vas conic se introduc 20 ml soluţie de clorhidrat de hidroxilamină şi 1-5 ml izobutilbenzen. Se titrează în prezenţă de metiloranj cu hidroxid de sodiu. Conţinutul în apă se determină prin metoda Karl Fischer pe 1,0 g substanţă.

Determinarea gaz-cromatografică a hidrocarburilor străine din izobutilbenzen

- aparat: gaz-cromatograf "Chromatron - G.C.H.F. - 18,3" cu detector de izonizare în flacără;
- coloană: L=85 cm, ϕ=6mm, oţel inox;
- fază staţionară: silicagel izoftalat 14%;
- suport: celită C=22–30 ml/h;
- temperatură: 100°C; gaz purtător: azot la 0,1 atm;
- volum injectat: 1 ml; sensibilitate 1:2 000 - 1:5 000;
- timpi de reţinere: izobutilbenzen 2 min, hidrocarburi străine 4 min, izobutirfenonă 20 min.

Spectrele RMN au fost înregistrate la un spectrofotometru Bruker wp-60 F.T.

Spectrele IR au fost înregistrate la un spectrometru Unicam sp 200G.

Concluzii

S-au izolat şi caracterizat fizico-chimic unele produse secundare din reacţiile de obţinere a izobutilbenzenului precum şi din condensarea directă a izobutilbenzenului cu acidul α-clorpropionic, în vederea stabilirii condiţiilor optime de obţinere a acestor intermediari necesari sintezei acidului 2-(4-izobutilfenil)propionic cu proprietăţi analgezice şi antireumatice. De asemenea, din studiul reacţiei de condensare directă a izobutilbenzenului cu acidul α–clorpropionic s-au primit informaţii cu privire la alegerea metodei de sinteză a acidului 2-(4-izobutilfenil)propionic.

Bibliografie

1. BORA, G., BEU, L., RUSSU, J., BREAZU, D. şi FABIAN, A., Rev.Chim.(Bucureşti), 37, nr.2, 1986, p.125.
2. REYCHLER, R., Bull, Soc.Chim., 1, 1907, p.1 195.
3. SPIELMAN, M.A., "Organic Reaction" III, 1962, p.83.
4. BEU, L. şi BORA G., Brevet RO 64337, 1976.
5. GRASSELLI, J.G., "Atlas of spectral data and physical constants for organic compounds", C.R.C.Press., 1973.
6. KATUSA, K., KUNIO, N., Brevet Germania, 2404158, 1974.
7. BEU, L., RUSSU, J. şi BORA, G., Rev.Chim.(Bucureşti), 36, nr.5, 1985, p.400.

Intrat în redacţie: 13. X. 1989.

LIGIA STOICA
LIVIA MACYAR
ROMULUS POMOJE-MARCU

Aspecte ale cineticii flotaţiei ionice şi iono-moleculare

III. Flotaţia Cu(II) cu colectori cationici, de tip sare cuaternară de amoniu

C.Z.:661.185:546.562

The paper deals with aspects regarding the kinetics of the ion molecular flotation process of Cu(II) with cation collectors of the quaternary ammonium salt type: Ponilit C.P.1 and Romegal C.M. The graph representation, ln $C_t / C_o = f(t)$, for well determined practical conditions, show that the evolution of the separation process corresponds to I order kinetics.

В работе затронуты аспекты кинетики процесса ионно-молекулярной флотации Cu (II) катионными коллекторами типа четвертичных аммониевых солей: Понилит Ц, П. I и Ромегал Ц. М. Из графиков и Ct/Co = f(i) при хорошо определенных практических условиях вытекает, что зволюция процесса разделения во времени соответствует кинетике первого порядка.

Literatura de specialitate semnalează preocupări privind separarea recuperativă prin flotaţie a ionilor metalelor tranziţionale, datorită avantajelor pe care le prezintă această metodă comparativ cu alte procedee [1, 2].

Avînd în vedere marea diversitate şi permanenţa resurselor de soluţii diluate de Cu(II), sînt justificate studiile teoretice şi experimentale în scop recuperativ [1, 3, 4]. Cu toate acestea, literatura este deficitară în studii cinetice datorită complexităţii procesului de flotaţie, pe de o parte, şi a rapidităţii cu care se instalează echilibrul, pe de altă parte.

În lucrări anterioare proprii [5,6], s-au studiat aspecte ale cineticii flotaţiei iono-moleculare a Cu(II), în varianta: flotaţia precipitatelor. Acest tip de flotaţie, asigură o selectivitate a procesului de separare indeosebi pentru sisteme multicomponente.

În cazul precipitării ionilor metalici sub formă de hidroxoacva-specii de forma unor polimeri anorganici insolubili, valoarea *pKa*, caracteristică fiecărui acvacation, delimitează domeniul de *p*H distinct pentru flotaţia fiecărei specii.

Pentru sistemele ce conţin Cu(II), din considerente structurale şi sterice specia polinucleară: $[Me_p(OH)_y(OH_2)_{x-y}]^{np-y}$ formată la pragul de coagulare, prezintă o disponibilitate prioritară de interacţiune cu colectorul şi o portanţă rapidă în spumă, fără redispersare. La alegerea tipului de colector studiat, în cadrul acestei lucrări, s-a ţinut seama de afinitatea Cu(II) pentru liganzi ce conţin azot aminic [7, 8, 9].

Randamentele ridicate ale separării prin flotaţie a Cu(II) cu colectori cationici, tip sare cuaternară de amoniu: Ponilit C.P.1 [policlorură de N, N-dimetil-N, N-dialilamoniu] [10] şi Romegal C.M. [clorură de dodecil trimetilamoniu (70%C_{12}) mixtată cu clorură de tetradeciltrimetil amoniu (30%C_{14})] [9], au dus la abordarea unor aspecte cinetice.

Partea experimentală

Reactivi, aparatură, metodologie

S-a urmărit evoluţia în timp a procesului de flotaţie, pînă în momentul atingerii randamentelor maxime de separare, pentru ambele sisteme: Cu(II) -Ponilit C.P.1 şi Cu(II)-Romegal C.M.

În acest scop s-au folosit relaţiile consacrate ale cineticii chimice [5,6], iar reprezentarea ln C_t/C_o = = f(t), a permis aprecierea ordinului de reacţie probabil al procesului.

S-au folosit:

-soluţii de Cu(II) de concentraţi 2.10^{-2}-3.10^{-4}M preparate prin cîntărire din Cu metalic spectral pur dizolvat în HNO_3, pentru sistemul Cu(II)-Ponilit C.P.1 şi din $CuSO_3$. $5H_2O$ de calitate p.a. pentru sistemul Cu(II)-Romegal C.M.;

-soluţie de NaOH cu concentraţii 2M, respectiv 1M, ca reactiv precipitant şi regulator de *p*H;

-soluţii de colector: Ponilit C.P.1 cu concentraţia 0,9% şi Romegal C.M. 1% în etanol: apă 1:1.

Prof. dr. ing. LIGIA STOICA, Institutul Politetehnic- Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială.
Conf. dr. ing. ROMULUS POMOJE - MARCU şi ing. LIVIA MAGYAR, Institutul Politahnic - Timişoara, Facultatea de Chimie Industrie.

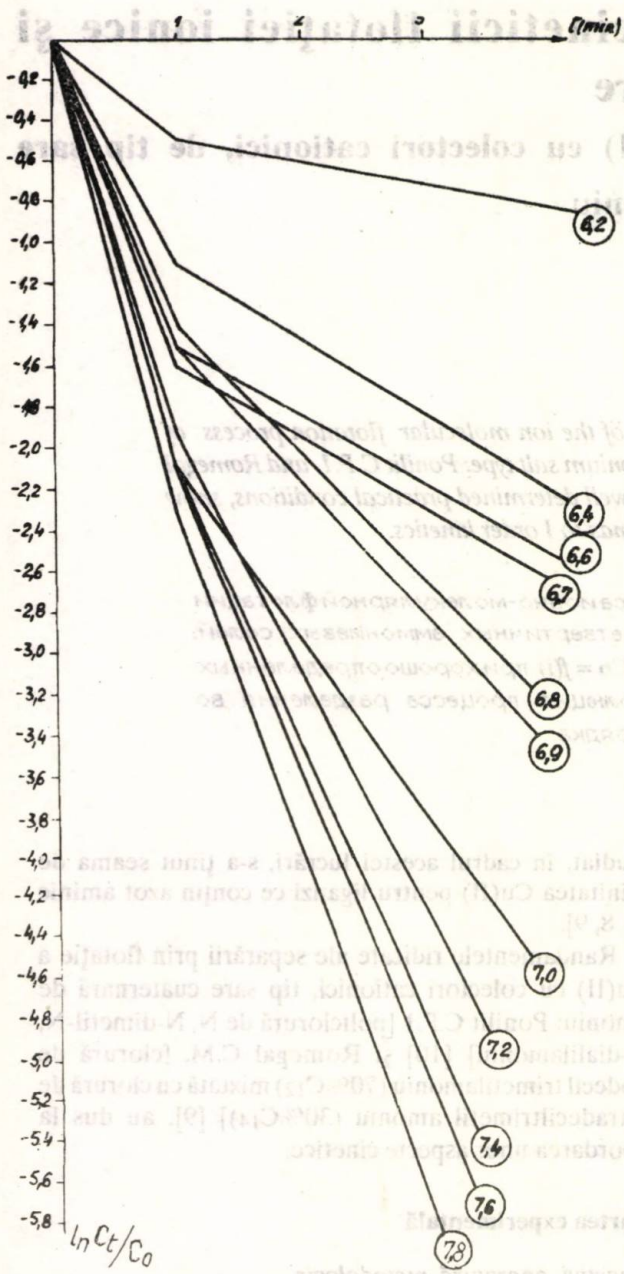


Fig.1.

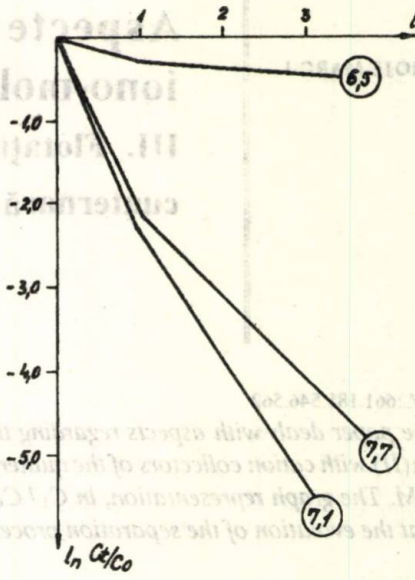


Fig.2.

Experimentele de flotaţie s-au realizat pe o instalaţie de laborator pentru flotaţia cu aer dispersat descrisă într-o lucrare anterioară [11].

Reglarea şi controlul *p*H s-a efectuat cu un *p*H-metru Radelkis tip O.P.-205.

Concentraţia iniţială, C_o şi concentraţia la timpul *t*, notată C_t, s-au determinat prin spectrofometrie de absorbţie atomică-spectrofometru Pye Unicam, tip SP 1900 - pentru sistemul Cu(II) - Ponilit C.P.1 şi spectrofometrie de absorbţie cu dietilditiocarbamat de sodiu [12] - aparat tip VSU - 2G, Carl Zeiss Jena.

Pentru fiecare sistem Cu(II) - colector şi la condiţiile optime de flotaţie prestabilite şi menţinute constante s-a urmărit evoluţia în timp a procesului de separare, prelevînd probe în intervale scurte de timp (din minut în minut), cu variaţia unui singur parametru.

Rezultate şi discuţii

În figura 1 s-a reprezentat grafic dependenţa $\ln C_t/C_o = f(t)$ în sistemul Cu(II) - Ponilit C.P.1, pentru $C_o = 200 \mu g/ml$ Cu(II), $V_{colector}$: $V_{proba} = 0,01$, debit de gaz 6,6 cm^3/s, la 11 valori ale *p*H-lui sistemului de flotaţie, aparţinînd domeniului: [6,2; 7,8].

Se constată acelaşi tip de evoluţie în timp a procesului ca şi la celelalte sisteme Cu(II) - colector studiate în varianta de flotaţie a precipitatelor [5,6]. Schimbarea de pantă se produce constant la timpul $t = 1$min, moment din care se menţine liniaritatea dependenţei $\ln C_t/C_o = f(t)$.

Pentru unele valori ale *p*H s-au efectuat calcule ale constantei de viteză, *k*, pentru acelaşi interval de timp: 1, 2, 3 min, prezentate în tabelul 1. Valorile constantelor de viteză sînt caracteristice pentru fiecare interval de timp şi au valori apropiate în domeniul *p*H optim.

În figura 2 s-a reprezentat grafic dependenţa: $\ln C_t/C_o = f(t)$ în sistemul: Cu(II) - Ponilit C.P.1, pentru $Co = 215 \mu g/ml$ Cu(II), $V_{colector}$: $V_{probă} = 0,01$, debit de gaz 6,6 cm^3/s şi pH $\in$ [6,5; 7,7].

Domeniul de *p*H optim corespunde valorilor maxime ale randamentului de separare, termenul de referinţă în stabilirea eficienţei separării.

Domeniul valoric de *p*H optim este caracteristic pentru fiecare sistem coligand – colector şi în acelaşi timp este determinat de concentraţia coligandului.

Astfel, cercetări proprii [7, 10] au arătat că scăderea concentraţiei în coligand deplasează domeniul optim de *p*H spre valori mai bazice, întrucît produsul concentraţiilor analitice trebuie să atingă valoarea constantei de sublare K_s, [7].

Această constatare reiese şi din reprezentarea grafică a dependenţei $\ln C_t/C_o = f(t)$ pentru diferite concentraţii C_o ale coligandului, redate în figurile 3, 4 şi 5.

În tabelul 1 s-au calculat constante *k* şi pentru concentraţii C_o <200 $\mu g/ml$ Cu(II).

Tabelul 1

VALORI k DETERMINATE ÎN CAZUL FLOTAŢIEI IONO - MOLECULARE A Cu(II) CU COLECTOR PONILIT C.P.1

Nr. crt.	pH	Co,μg/ml, Cu(II)	t,min	R,%	k
	6,2	200,0	1	42,20	$8,0x10^{-1}$
1	6,2	200,0	2	47,60	$3,7x10^{-1}$
	6,2	200,0	3	51,90	$2,1x10^{-1}$
	6,8	200,0	1	82,30	$1,9x10^{-1}$
2	6,8	200,0	2	87,60	$6,6x10^{-2}$
	6,8	200,0	3	92,60	$2,5x10^{-2}$
	7,0	200,0	1	90,20	$1,0x10^{-1}$
3	7,0	200,0	2	94,30	$2,9x10^{-2}$
	7,0	200,0	3	97,80	$7,2x10^{-3}$
	7,4	200,0	1	90,20	$1,0x10^{-1}$
4	7,4	200,0	2	94,60	$2,7x10^{-2}$
	7,4	200,0	3	99,25	$2,5x10^{-3}$
	7,8	200,0	1	89,60	$1,1x10^{-1}$
5	7,8	200,0	2	94,50	$2,8x10^{-2}$
	7,8	200,0	3	99,68	$1,1x10^{-2}$
	6,5	215,0	1	25,25	$1,3x10^{0}$
6	6,5	215,0	2	31,65	$5,7x10^{-1}$
	6,5	215,0	3	36,28	$3,3x10^{-1}$
	7,1	215,0	1	89,90	$1,0x10^{-1}$
7	7,1	215,0	2	94,60	$2,7x10^{-2}$
	7,1	215,0	3	99,58	$1,4x10^{-2}$
	7,7	215,0	1	88,75	$1,1x10^{-1}$
8	7,7	215,0	2	94,25	$2,9x10^{-2}$
	7,7	215,0	3	98,65	$4,5x10^{-3}$
	8,4	168,0	1	89,90	$1,0x10^{-1}$
9	8,4	168,0	2	94,40	$2,8x10^{-2}$
	8,4	168,0	3	98,0	$6,6x10^{-3}$
	9,4	168,0	1	91,60	$0,8x10^{-1}$
10	9,4	168,0	2	95,80	$2,2x10^{-2}$
	9,4	168,0	3	99,20	$2,7x10^{-35}$

Tabelul 2

VERIFCAREA REPRODUCTIBILITĂŢII VALORILOR k DETERMINATE ÎN CONDIŢII OPTIME PRESTABILITE ALE - FLOTAŢIEI IONO - MOLECULARE A Cu(II) CU COLECTOR PONILIT C.P.1.

pH	ml colector 0,9% /ml probă	t, min	Co, μg/ml Cu(II)	R, %	ln Ct/Co	k	Δ	100±Δ	Nr. det.
7,25	0,01	3	293,8	97,1	-3,5	$9,8x10^{-3}$	-0,47	99,53	1.
7,25	0,01	3	293,8	97,9	-3,8	$7,1x10^{-3}$	-3,17	96,83	2.
7,25	0,01	3	293,8	95,5	-3,1	$15,0x10^{-3}$	+4,73	104,73	3.
7,25	0,01	3	292,8	97,5	-3,7	$8,4x10^{-3}$	-1,87	98,13	4.
7,25	0,01	3	293,8	95,6	-3,1	$15,0x10^{-3}$	+4,73	104,73	5.
7,25	0,01	3	293,8	96,6	-3,4	$11,5x10^{-3}$	+1,23	101,23	6.
7,25	0,01	3	293,8	96,5	-3,4	$11,8x10^{-3}$	+1,53	101,53	7.
7,25	0,01	3	293,8	98,1	-3,9	$6,4x10^{-3}$	-3,87	96,13	8.
7,25	0,01	3	293,8	97,8	-3,8	$7,5x10^{-3}$	-2,77	97,23	9.

Prelucrarea statistică [13], [14]: media: $10,27x10^{-3}$ media: 100,007

$k = 10,27x10^{-3}$; $\Sigma\Delta^2 = 85$; $S^2 = \frac{\Sigma\Delta^2}{n-1} = 10,625$; $S = 3,26$; $S_{\bar{k}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 1,1$

n-1 = 8 (grade de libertate); f(n-1) la P = 99,9%, t(P) = 5,04

$t(P).S_{\bar{k}} = 5,5$, deci intervalul de încredere este: $4,77 \times 10^{-3} < 10,27x10^{-3} < 15,77 \times 10^{-3}$

t_C < t(P) deci în metodă nu apar erori sistematice şi se verifică şi condiţia:

$t(P).S_{\bar{k}} > |(100 \pm \Delta) - A|$, A(100), valoarea adevărată, deci metoda este şi exactă.

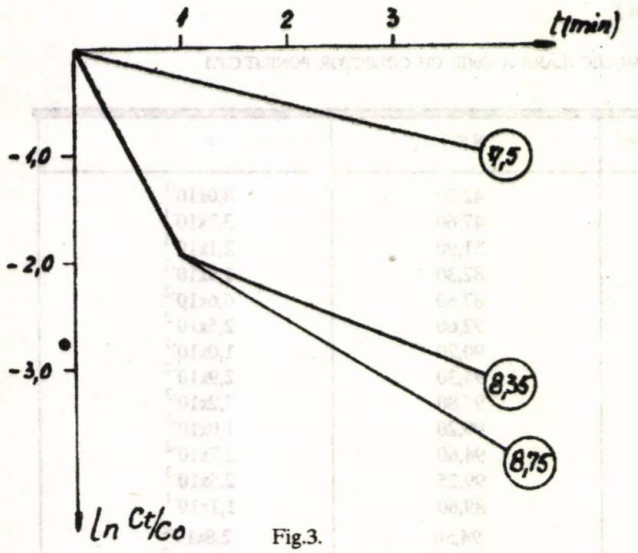


Fig.3.

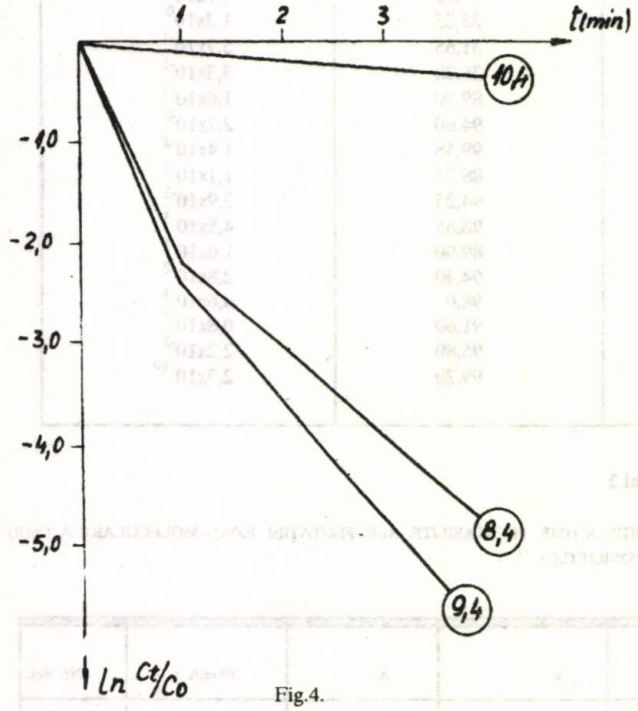


Fig.4.

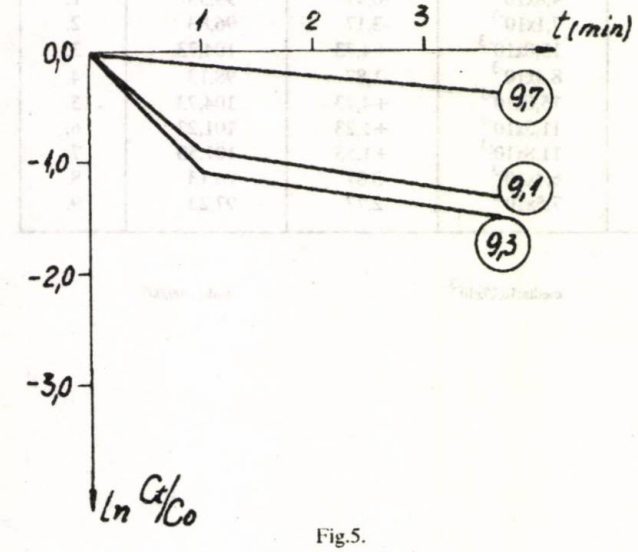


Fig.5.

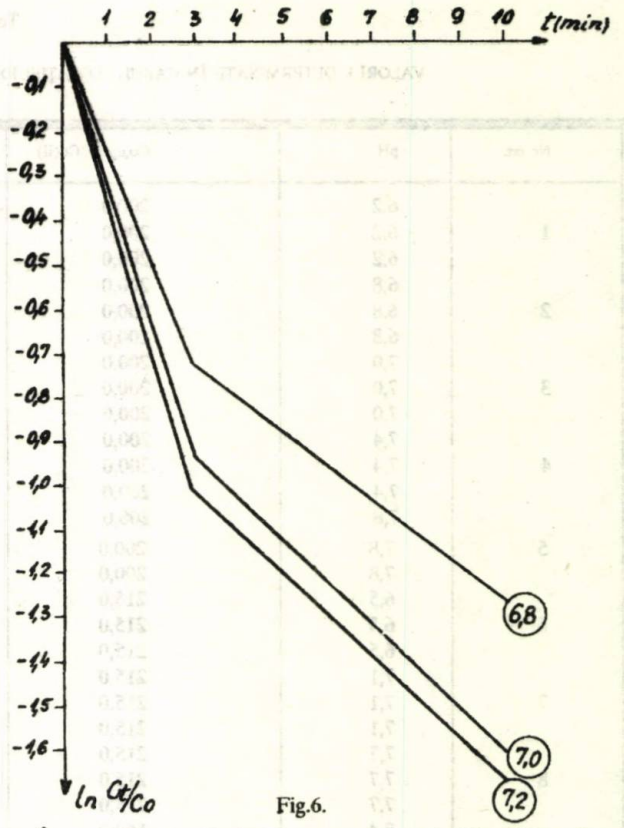


Fig.6.

Între anumite limite de concentraţii şi la *p*H optim, constanta *k* prezintă valori apropiate.

În tabelul 2 se prezintă prelucrarea statistică a rezultatelor pentru verificarea valorică a reproductibilităţii constantei *k*, în condiţii optime prestabilite ale flotaţiei ionomoleculare pentru sistemul Cu(II) - Ponilit C.P.1.

Rezultatele prelucrării unui set de 9 probe la condiţii identice de flotaţie au condus la concluzia că în metodă nu apar erori sistematice, şi cu probabilitatea $P = 99{,}9\%$ ea este exactă.

În figura 6 s-a reprezentat grafic dependenţa $\ln C_t/C_o = f(t)$ în sistemul Cu(II) - Romegal C.M. pentru $C_o = 200\mu g/ml$ Cu(II), $C_c/C_s = 0{,}03$, debit de gaz 13,6 cm^3/min, la diferite valori de *p*H∈[6,0-7,2].

Se constată o alură similară a reprezentării, ca şi în cazul prezentat în figurile 1 - 5, precum şi în lucrările anterioare [5,6].

S-au calculat valorile constantei de viteză *k* pentru *p*H optim 7,0-7,2, rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.

Valorile apropiate ale constantelor k la pH optim şi interval de timp determinat susţin presupunerea de a atribui acestui proces de flotaţie o cinetică formală de ordinul I.

În acelaşi tabel s-au înregistrat date experimentale cu timpul de contact coligand colector, t_c, între 5 şi 90 min. Prelungirea timpului de contact duce la scăderea randamentului de extracţie în ion metalic, iar valorile constantelor *k* sînt evident mai mari.

Timpul de contact optim este de 5 min, acesta rezultînd şi din figura 7, în care valorile cele mai mici ale $\ln C_t/C_o$, ce corespund randamentelor de separare

Tabelul 3

VALORI k DETRMINATE ÎN CAZUL FLOTAŢIEI IONOMOLECULARE A Cu(II) CU COLECTOR ROMEGAL, CM.

Nr. crt.	pH	t_c, min	Co,μg/ml, Cu(II)	t, min	R,%	k
	7,0	-	200	3	61,0	$1,6x10^{-1}$
1	7,0	-	200	6	71,0	$5,7x10^{-2}$
	7,2	-	200	3	66,0	$1,4x10^{-1}$
2	7,2	-	200	6	72,0	$5,5x10^{-2}$
	7,0	5	200	3	92,7	$2,5x10^{-2}$
3	7,0	5	200	6	95,5	$7,6x10^{-3}$
	7,0	5	200	10	96,6	$3,5x10^{-3}$
	7,0	30	200	3	66,0	$1,3x10^{-1}$
4	7,0	30	200	6	75,0	$4,7x10^{-2}$
	7,0	30	200	10	90,4	$1,0x10^{-2}$
	7,0	90	200	3	66,5	$1,3x10^{-1}$
5	7,0	90	200	6	84,7	$2,7x10^{-2}$
	7,0	90	200	10	88,7	$1,2x10^{-2}$

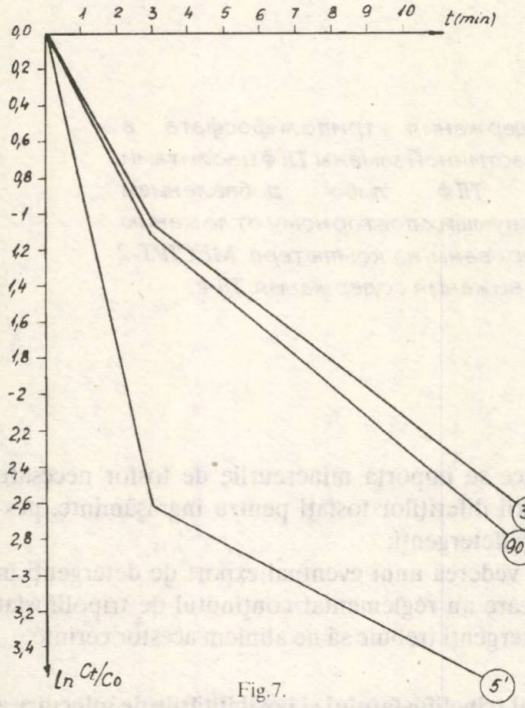


Fig.7.

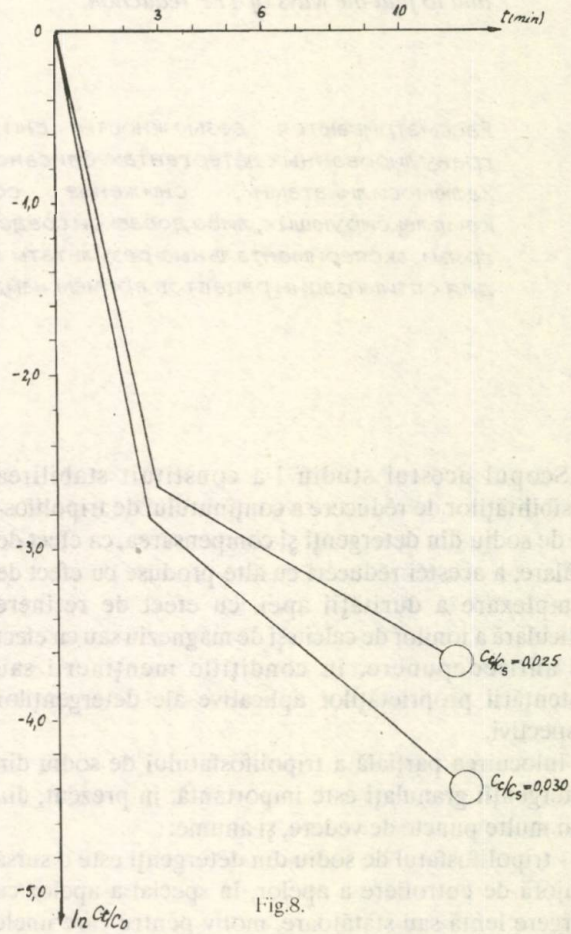


Fig.8.

maxime, se plasează la acest timp de contact.

În figura 8 s-a reprezentat grafic dependenţa $\ln C_t/C_o = f(t)$ la două rapoarte colector-coligand: $C_c/C_s = 0{,}025$, respectiv, $C_c/C_s = 0{,}03$. Şi în acest caz se regăseşte alura de tip pseudoordin I, care se înscrie în interpretările anterioare.

În concluzie, prelucrarea rezultatelor experimentale privind procesul de separare prin flotaţie ionomoleculară a Cu(II) cu colectorii cationici de tip sare cuaternară de amoniu: Ponilit C.P.1 şi Romegal C.M. atestă o cinetică formală de ordinul I, cu o schimbare de pantă.

Bibliografie

1. GOLMAN, A.M., KUZKIN, S.F., "Flotaţia ionov i molecull", Ed Nedra, Moscaova, 1973.
2. RUBIN, A.J., şi colab., Ind. end. Chem. Process Des. Develop, 5, 1966, p.368.
3. LEMLICH, R., "Adsorbtive Bubble Separation Techniques", Academic-Press, London, 1972.
4. SKRYLEV, L., SINKOVA, L.A., LOPATENKO L.M. şi ERYMI, M., J. Prykl. Kimii, 10, 1986, p.2318.
5. STOICA, L. şi MAGYAR, L., Rev. Chim., (Bucureşti), 41, nr.11-12, 1990, p.843.
6. STOICA, L. şi MAGYAR, L., Rev. Chim., (Bucureşti), 42, nr.1-3, 1991, p.83.
7. STOICA, L., Teză de doctorat, I.P. Iaşi, 1978.
8. STOICA, L. şi MAGYAR, L., Rev. Chim. (Bucureşti), 40, nr.11, 1989, p.876.
9. STOICA, L. şi MAGYAR, L., Rev. Chim., (Bucureşti), 39, nr.12, 1988, p. 1 103.
10. POMOJE-MARCU, R. şi MAGYAR, L., Rev. Roum. Chimie, 32, 1987, p.611.
11. DUCA, A. şi STOICA, L., Buletin Inst. Politeh. Bucureşti, 1, 1978, p.53.
12. CHARLOT G. Les Methodes de la Chimie Analytique Analysey Quantitative Minerale" Masson et Cie. Paris 1966 p.727.
13. LITEANU C. şi RÎCA I. Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor; Ed. Scrisul Românesc Craiova 1979 p.30.
14. OPRESCU D. şi OPRESCU M. Rev. Chim. (Bucureşti) 35, nr. 5, 1984, p.634.

Intrat în redacţie : 18. VI. 1990.

GHEORGHE SZEKELY
BOGDAN SĂCĂRESCU
EWALD MAURER

Posibilităţi de reducere a tripolifosfatului de sodiu din detergenţii granulaţi prin optimizarea datelor

C.Z.: 661.185.:681.5.019.23

The paper presents the possibilities of reducing the TPP content in granulated washing powders. It also studies the partial substitution of the TPP with zeolites (aluminium silicates), and the reduction of the TPP content either by addition of complexing agents or soil-antiredeposition agents. The experimental results are interpreted on a MECIPT-2 type computer in order to optimize the recipes. and to find the ways of TPP reduction.

Рассматриваются возможности снижения содержания триполифосфата в гранулированных детергентах. Описано изучение частичной замены ТПФ цеолитами /алюмосиликатами/, снижение содержания ТПФ либо добавлением комплексирующих, либо добавкой средств препятствующих повторному отложению грязи. экспериментальные результаты интерпретированы на компютере MECIPT-2 для оптимизации рецептов причём найдены пути снижения содержания ТПФ.

Scopul acestui studiu l-a constituit stabilirea posibilităţilor de reducere a conţinutului de tripolifosfat de sodiu din detergenţi şi compensarea, ca efect de spălare, a acestei reduceri cu alte produse cu efect de complexare a durităţii apei, cu efect de reţinere reticulară a ionilor de calciu şi de magneziu sau cu efect de antiredepunere, în condiţiile menţinerii sau potenţării proprietăţilor aplicative ale detergenţilor respectivi.

Înlocuirea parţială a tripolifosfatului de sodiu din detergenţii granulaţi este importantă, în prezent, din mai multe puncte de vedere, şi anume:

- tripolifosfatul de sodiu din detergenţi este o sursă majoră de eutrofiere a apelor, în special a apelor cu curgere lentă sau stătătoare, motiv pentru care unele ţări au limitat prin lege conţinutul de fosfaţi din detergenţii comercializaţi la maximum 20 %; de exemplu, Germania şi Italia. Au apărut pe piaţă şi detergenţi complet lipsiţi de fosfaţi;
- pentru ţara noastră reducerea conţinutului de tripolifosfat de sodiu din detergenţi este importantă, deoarece se importă minereurile de fosfor necesare fabricării diferiţilor fosfaţi pentru îngrăşăminte, pesticide şi detergenţi;
- în vederea unui eventual export de detergenţi în ţările care au reglementat conţinutul de tripolifosfat din detergenţi trebuie să ne aliniem acestor cerinţe.

1. Rolul tripolifosfatului şi posibilităţile de înlocuire a acestuia

Tripolifosfatul de sodiu (TPP) din detergenţi are ca efect principal complexarea ionilor de calciu şi magneziu, care formează duritatea apelor de spălare, însă are şi alte efecte pozitive, dintre care se enumeră:

a) are o acţiune sinergetică cu agenţii de suprafaţă potenţînd puterea de spălare;

b) dispersează murdăria pe bază de pigmenţi;

c) tamponează flota de spălare la un *p*H optim;

d) în procesul de uscare prin atomizare de la obţinerea detergenţilor, permite obţinerea unor granule rezistente, fără praf care "curg" bine şi care se dizolvă în apă la întrebuinţare.

În general, produsele de înlocuire a tripolifosfatului au bune proprietăţi de complexare a ionilor de calciu şi magneziu, fiind folosite în acest sens produsele:

Ing. GHEORGHE SZÉKÉLY, ing. BOGDAN SĂCĂRESCU şi dr. ing. EWALD MAURER, ICECHIM - Bucureşti, Laboratorul de Cercetare Detergenţi-Timişoara.

Na_4EDTA (sarea de sodiu a acidului etilendiamintetraacetic), NTA (nitrilotriacetat de Na) şi acizi policarboxilici [1]. Aluminosilicaţii acţionează, însă, prin schimb ionic, ionii de Ca şi Mg fiind reţinuţi reticular în interstiţii [2 – 11]. Aluminosilicaţii (zeoliţii sintetici) au dezavantajul că măresc la spălări repetate încrustarea fibrelor textile.

O altă cale de reducere a tripolifosfatului de sodiu din detergenţi este folosirea unor derivaţi celulozici, care prin efecte coloidale îmbunătăţesc suspendarea murdăriei (de menţinere în flota de spălare), obţinînd la spălări grade de alb bune chiar în cazul reducerii conţinutului de tripolifosfat.

Se prezintă formulele de structuri ale substanţelor chimice enumerate ce pot înlocui TPP.

2. Condiţii experimentale

Se prezintă condiţiile experimentale de efectuare a probelor de spălare cu detergenţi cu adaosuri de înlocuire a TPP pentru determinarea gradelor de alb ale pînzelor test:

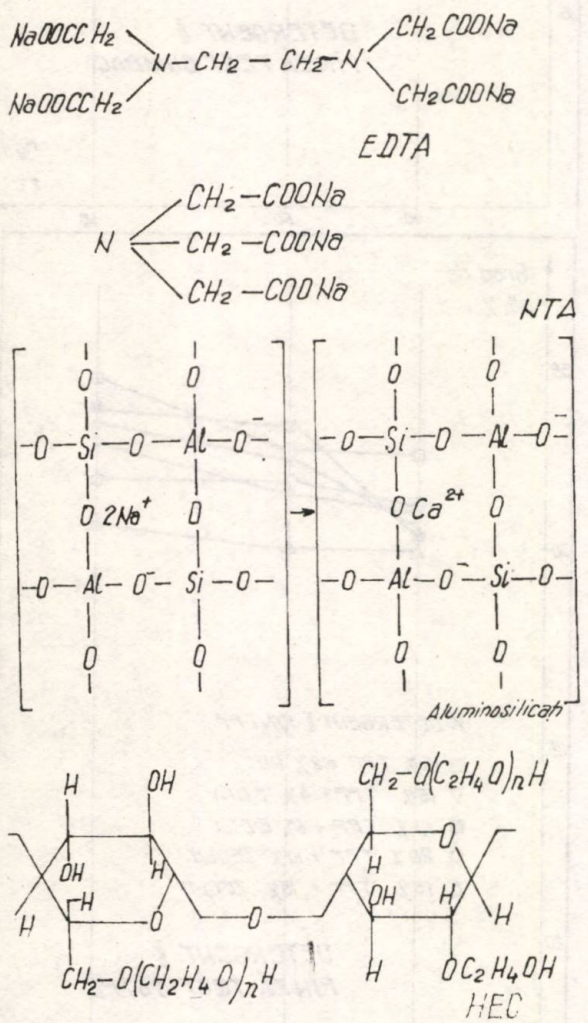


Fig. 1.

- aparatură: Scourotester EF 9;
- concentraţii de lucru: 5 g/l detergent;
- apă dură sintetică: 15°G;
- timp total de spălare: 35 min;
- încălzire sub agitare: 15 min;
- menţinerea temperaturii: 2o min;
- temperaturi de lucru: 40°, 60°, 90°C;
- pînze: Bbc şi Bbc/PE murdărite artificial (*metodă proprie*);
- în fiecare cuvă 150 ml soluţie şi cîte 4 bucăţi pînze;
- gradul de alb se citeşte pe leucometru Carl Zeiss Jena.

Se precizează compoziţiile celor două reţete de comparaţie.

Reţete folosite:

Detergent I
11 % SA LABSNa
40 % TPP-Na
1,5 % CMC
42 % Na_2SO_4
5,5 % apă

Detergent II
5,5 % SA LABSNa
5,5 % Săpun
30,0 % TPP-Na
1,5 % CMC
20,0 % Na_2CO_3
34,0 % Na_2SO_4
3,5 % apă

În figurile 2, 3, 4 şi 5 s-au prezentat variaţia gradelor de alb absolute în funcţie de temperaturi (la 40, 60 şi 90°C), pe două tipuri de pînză test: bumbac şi poliester/bumbac pentru detergenţii I şi II, formulări în care s-au realizat diverse înlocuiri faţă de detergenţii etalon, şi anume cu: HEC, EDTA şi zeoliţi.

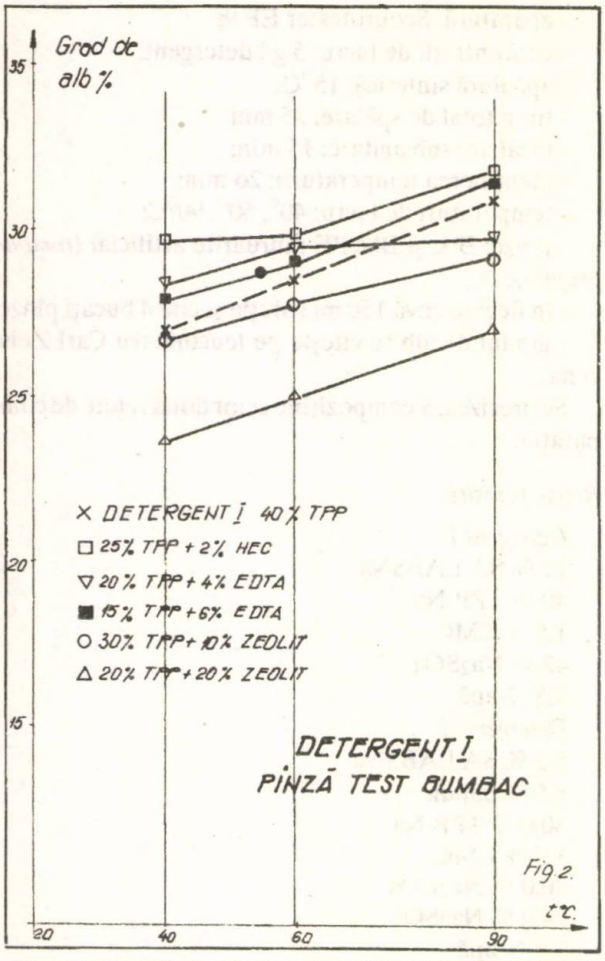
Compensarea procentuală s-a realizat prin adaos de sulfat de sodiu, excepţie au făcut probele cu aluminosilicaţi unde compensarea s-a făcut numai între acesta şi tripolifosfat.

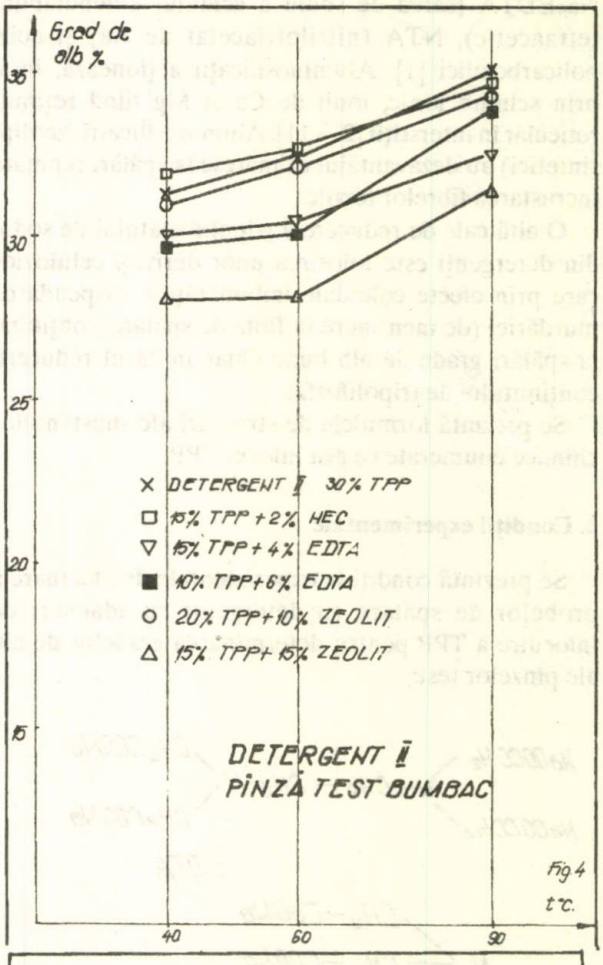
În cazul detergentului I conţinutul de TPP (de 40 %) se poate reduce parţial, compensînd puterea de spălare prin diverse adaosuri sau, se pot întrece cu cîteva procente valorile gradului de alb, (fig.2 şi 3). Folosirea următoarelor amestecuri a dat rezultate relativ bune la ambele tipuri de ţesături (bumbac şi poliester/bumbac):

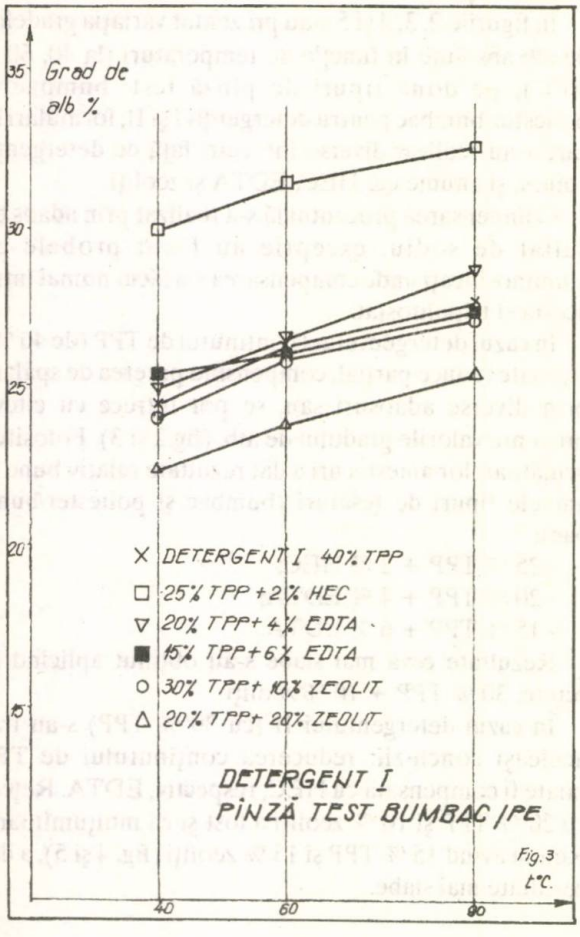
- 25 % TPP + 2 % HEC;
- 20 % TPP + 4 % EDTA;
- 15 % TPP + 6 % EDTA.

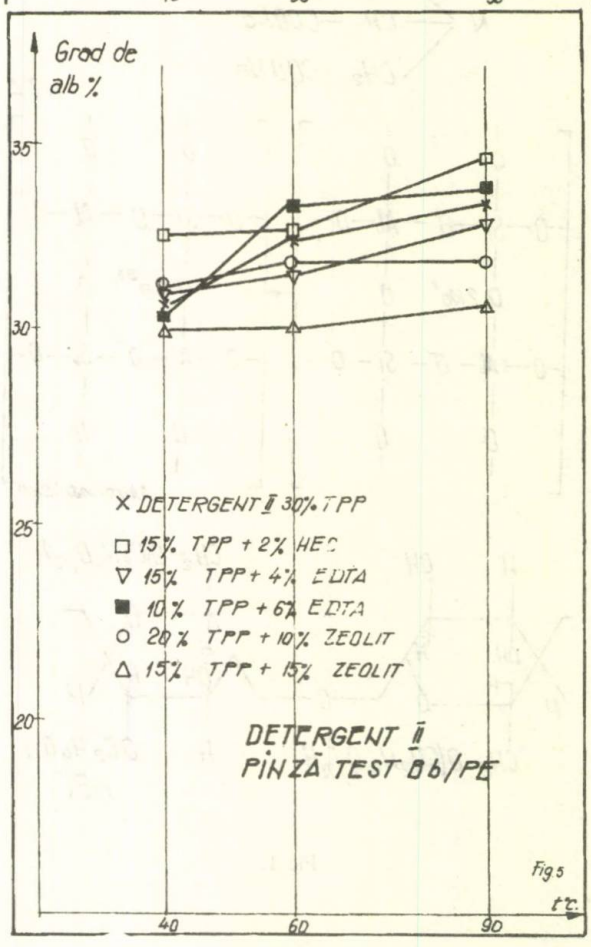
Rezultate ceva mai slabe s-au obţinut aplicînd în reţete: 30 % TPP + 10 % zeoliţi.

În cazul detergentului II (cu 30 % TPP) s-au tras aceleaşi concluzii: reducerea conţinutului de TPP poate fi compensată cu HEC, respectiv, EDTA. Reţeta cu 20 % TPP şi 10 % zeoliţi a fost şi ea mulţumitoare. Reţeta avînd 15 % TPP şi 15 % zeoliţi (fig. 4 şi 5), a dat rezultate mai slabe.


Grad de alb %
35
30
25
20
15
× DETERGENT I 40% TPP
□ 25% TPP + 2% HEC
▽ 20% TPP + 4% EDTA
■ 15% TPP + 6% EDTA
○ 30% TPP + 10% ZEOLIT
△ 20% TPP + 20% ZEOLIT
DETERGENT I
PÎNZĂ TEST BUMBAC
Fig 2.
t°C.
20
40
60
90


Grad de alb %
35
30
25
20
15
× DETERGENT II 30% TPP
□ 15% TPP + 2% HEC
▽ 15% TPP + 4% EDTA
■ 10% TPP + 6% EDTA
○ 20% TPP + 10% ZEOLIT
△ 15% TPP + 15% ZEOLIT
DETERGENT II
PÎNZĂ TEST BUMBAC
Fig 4
t°C.
40
60
90


Grad de alb %
35
30
25
20
15
× DETERGENT I 40% TPP
□ 25% TPP + 2% HEC
▽ 20% TPP + 4% EDTA
■ 15% TPP + 6% EDTA
○ 30% TPP + 10% ZEOLIT
△ 20% TPP + 20% ZEOLIT
DETERGENT I
PÎNZĂ TEST BUMBAC/PE
Fig. 3
t°C.
40
60
90


Grad de alb %
35
30
25
20
× DETERGENT II 30% TPP
□ 15% TPP + 2% HEC
▽ 15% TPP + 4% EDTA
■ 10% TPP + 6% EDTA
○ 20% TPP + 10% ZEOLIT
△ 15% TPP + 15% ZEOLIT
DETERGENT II
PÎNZĂ TEST BB/PE
Fig 5
t°C.
40
60
90

Rezultatele prezentate şi cele următoare se vor aplica în cazurile studiate în care considerentele economice sînt favorabile. S-au făcut anumite studii în acest sens.

3. Optimizarea experimentelor prin prelucrarea pe calculator

Pe un calculator MECIPT -2 din Timişoara s-au rulat în limbaj FORTRAN, cu datele obţinute, programe de corelări liniare între parametrii experimentelor de formă generală:

$$x_n = a_o + a_1 y + a_2 z + a_3 u \qquad (1)$$

unde:

x_n este gradul de alb al pînzelor test;

a_o, a_1, a_2, a_3 - coeficienţi de corelare;

y - concentraţia în TPP;

z - concentraţia diverselor adaosuri;

u - temperatura de spălare.

Datele obţinute au fost trecute într-un program de optimizare denumit "simplex", dînd condiţiile limită reale, pentru a obţine y, z şi u minime la valori maxime ale lui x_n.

În tabelele 1 – 5 sînt prezentate datele experimentale obţinute.

În tabelul 1 sînt date valorile puterilor de spălare absolute pentru detergentul I, în care s-a înlocuit parţial tripolifosfatul de sodiu cu aluminosilicaţi. În tabelul 2 sînt date valorile puterilor de spălare, în acelaşi context, pentru detergentul II.

În tabelul 3 sînt prezentate valorile puterilor de spălare absolute, înlocuind parţial TPP cu EDTA, folosind fie detergentul I, fie detergentul II.

În tabelele 4 şi 5 sînt date rezultatele obţinute cu agenţii de antiredepunere a murdăriei: HEC, respectiv MHPC, folosind detergenţii de tip I şi de tip II.

În tabelul 6 sînt reprezentate valorile calculate pentru coeficienţii funcţiei de regresie din ecuaţia 1, notaţi cu a_o, a_1, a_2 şi a_3. Apoi au fost calculaţi şi redaţi coeficienţii corelaţiei multiple: R şi R^2. După această fază, calculatorul a trecut la programul de optimizare "simplex", din care au rezultat următoarele concluzii:

- în cazul înlocuirii parţiale a TPP cu zeoliţi, cei trei zeoliţi testaţi: tip 1, 2 şi 3 de diferite proveniente s-au comportat practic la fel;
- între spălările la 40 şi 60°C nu au fost diferenţe esenţiale. În cazul necesităţii economiei de apă caldă se poate spăla la 40°C; spălînd la 90°C se obţin, însă, grade de alb numai cu circa 2 unităţi mai bune.

Aceste considerente au fost verificate pentru detergenţii I şi II, lucrînd cu pînze murdărite artificial din bumbac, precum şi din poliester/bumbac. Rapoartele de înlocuire testate au fost: din 40 % TPP (la detergentul I) s-a înlocuit 10 % cu zeoliţi şi din 30 % TPP (la detergentul II) s-a înlocuit tot 10 % cu zeoliţi; valorile de grad de alb al detergenţilor au fost comparabile cu

Tabelul 1

TPP, %	Aluminosilicaţi de Na, %			Temperatură de spălare, °C	Putere de spălare absolută, %	
	tip 1	tip 2	tip 3		bumbac	bumbac/PE
Y_n	Z_1	Z_2	Z_3	$u_{1,2,3}$	x_1	x_2
				40	27,1	24,5
40	0	0	0	60	28,9	26,3
				90	31,5	27,8
				40	27,3	24,8
35	5	0	0	60	29,0	26,5
				90	31,6	27,9
				40	27,0	24,3
35	0	5	0	60	28,4	26,7
				90	31,2	27,7
				40	27,5	24,4
35	0	0	5	60	29,2	26,7
				90	31,4	27,8
				40	26,8	24,1
30	10	0	0	60	28,1	26,0
				90	30,8	27,4
				40	26,6	24,0
30	0	10	0	60	28,2	25,9
				90	30,4	27,2
				40	26,5	24,1
30	0	0	10	60	28,0	26,3
				90	30,3	27,3
				40	26,3	23,8
25	15	0	0	60	27,8	26,0
				90	30,0	27,1
				40	26,1	23,6
25	0	15	0	60	27,5	26,1
				90	30,2	27,3
				40	24,1	22,3
20	20	0	0	60	25,2	27,4
				90	28,4	26,6
				40	24,0	22,2
20	0	20	0	60	25,1	24,2
				90	28,1	25,2
				40	23,4	22,5
20	0	0	20	60	24,8	24,0
				90	27,8	24,8
				40	22,1	21,5
15	25	0	0	60	23,6	23,2
				90	26,1	23,4
				40	22,0	21,3
15	0	25	0	60	23,2	23,0
				90	26,0	23,4
				40	21,9	21,1
15	0	0	25	60	23,1	22,8
				90	25,8	23,2

Tabelul 2

TPP, %	Aluminosilicaţi de Na, %			Temperatură de spălare, °C	Putere de spălare absolută, %	
	tip 1	tip 2	tip 3		bumbac	bumbac/PE
Yn	Z1	Z2	Z3	u1,2,3	x1	x2
				40	31,8	28,4
30	0	0	0	60	32,5	29,9
				90	34,8	31,1
				40	31,6	28,2
25	5	0	0	60	32,5	30,3
				90	34,9	28,8
				40	31,4	28,1
25	0	5	0	60	32,3	30,2
				90	35,1	29,0
				40	31,6	28,4
25	0	0	5	60	32,4	30,1
				90	33,8	29,8
				40	31,0	28,2
20	10	0	0	60	31,9	29,5
				90	34,5	28,8
				40	30,6	28,4
20	0	10	0	60	30,8	29,1
				90	34,1	29,2
				40	30,5	28,1
20	0	0	10	60	30,9	28,8
				90	33,8	29,3
				40	29,2	27,3
15	15	0	0	60	29,1	27,5
				90	31,7	28,4
				40	29,5	27,4
15	0	15	0	60	29,2	27,5
				90	31,3	38,1
				40	29,2	27,2
15	0	0	15	60	29,4	27,6
				90	31,1	28,3
				40	28,1	26,2
10	20	0	0	60	28,3	26,4
				90	29,2	27,1
				40	27,8	25,9
10	0	20	0	60	27,9	25,8
				90	28,8	26,3
				40	28,0	25,8
10	0	0	20	60	28,1	25,9
				90	28,1	26,1

Tabelul 3

TPP, %	EDTA 100%	Temperatură de spălare, °C	Putere de spălare absolută, %			
			detergent ii		detergent ii	
			bumbac	Bb/PE	bumbac	Bb/PE
Yn	Z4	u1,u2,u3	x1	x2	x3	x4
		40	27,3	24,7		
40	0	60	29,1	26,8		
		90	31,7	28,1		
		40	28,8	25,8		
35	2	60	30,4	28,4		
		90	33,1	30,2		
		40	26,8	24,1	31,6	28,6
30	0	60	28,5	25,9	33,4	30,3
		90	30,8	27,3	35,0	31,9
		40	29,1	26,1	32,8	29,4
30	2	60	30,8	28,8	35,4	32,0
		90	33,5	30,5	36,8	34,1
		40	30,6	28,4	34,1	31,5
30	4	60	32,5	30,2	36,8	34,1
		90	35,7	32,3	38,2	36,2
		40	25,1	23,4	30,1	27,2
25	0	60	27,2	24,1	31,5	29,1
		90	27,9	25,8	33,2	30,6
		40	26,8	25,3	31,2	29,6
25	2	60	29,1	25,8	32,8	31,1
		40	28,8	27,5	33,2	30,7
25	4	60	30,6	29,2	34,9	33,2
		90	32.8	30,9	36,5	35,1
		40	24,5	22,5	28,9	26,5
20	0	60	26,4	23,1	29,9	27,3
		90	26,8	24,6	29,9	28,2
		40	24,5	22,5	28,9	26,5
20	2	60	26,4	23,1	29,2	27,3
		90	26,8	24,6	29,9	28,2
		40	28,4	24,9	31,6	30,6
20	4	60	29,8	26,5	32,9	31,4
		90	30,3	28,7	34,5	32,4
		40	23,2	21,6	27,3	25,2
15	0	60	24,1	22,4	28,1	26,1
		90	26,4	23,1	28,8	27,3
		40	24,6	22,4	28,2	26,4
15	2	60	25,3	23,8	24,4	27,6
		90	27,3	25,2	30,1	28,8
		40	26,5	23,6	29,7	27,9
15	4	60	27,8	24,2	30,5	28,8
		90	30,0	26,4	31,4	29,7
		40	27,8	25,4	30,9	30,1
15	6	60	29,5	26,1	31,4	30,8
		90	31,4	27,3	32,8	31,7
		40	21,8	21,1	25,4	24,4
10	0	60	22,5	21,7	26,1	25,0
		90	24,3	22,3	26,8	26,3
		40	23,3	22,3	26,7	25,3
10	2	60	24,1	23,1	28,0	26,2
		90	25,8	24,5	29,2	28,5
		40	25,1	24,1	27,8	27,2
10	4	60	26,8	25,2	29,2	28,0
		90	28,2	26,9	30,6	29,5
		40	27,3	24,8	29,3	28,1
10	6	60	28,5	26,9	30,5	30,5
		90	30,6	28,5	32,9	31,2

Tabelul 4

TPP, %	HEC, %	Temperatură, de spălare, °C	Putere de spălare absolută, %			
			detergent I		detergent II	
			bumbac	Bb/PE	bumbac	Bb/PE
Yn	Z5	u1,u2,u3	x1	x2	x3	x4
		40	23,6	25,6		
40	0	60	29,1	27,8		
		90	32,4	28,7		
		40	27,5	25,8		
35	0	60	30,1	27,4		
		90	31,9	28,5		
		40	26,4	25,3	31,3	28,3
30	0	60	29,0	27,4	33,6	30,7
		90	31,3	28,1	34,9	32,9
		40	25,4	25,4	30,8	27,1
25	0	60	28,1	25,2	31,8	29,8
		90	29,9	26,3	33,7	32,4
		40	27,4	27,8	32,7	29,6
25	1	60	30,6	28,5	33,0	31,8
		90	32,8	30,4	35,6	34,9
		40	29,8	30,1	35,1	31,3
25	2	60	33,9	31,6	36,8	33,6
		90	36,4	32,9	37,9	37,1
		40	24,5	22,8	29,1	26,4
20	0	60	26,7	24,1	29,7	27,3
		90	27,6	25,0	30,6	28,6
		40	26,6	24,2	30,9	28,8
20	1	60	28,8	26,6	32,8	29,8
		40	28,4	26,7	32,4	30,7
20	2	60	30,1	28,2	35,1	31,9
		90	31,9	29,9	36,3	32,5
		40	23,8	21,9	27,3	25,3
15	0	60	24,4	22,5	28,6	26,4
		90	26,7	23,4	29,8	27,9
		40	25,4	24,1	29,6	27,4
15	1	60	26,7	24,8	30,9	28,8
		90	29,2	25,4	31,5	29,3
		40	27,6	26,6	31,8	29,8
15	2	60	29,2	27,5	33,1	30,1
		90	32,4	28,4	34,4	32,3
		40	22,1	21,2	25,2	24,6
10	0	60	22,8	22,1	26,8	25,5
		90	23,9	22,8	27,3	27,1
		40	24,6	23,4	27,5	26,8
10	1	60	25,1	25,4	29,8	27,4
		90	26,3	26,3	29,9	29,5
		40	27,1	25,8	29,9	29,1
10	2	60	27,6	27,8	32,1	29,8
		90	29,9	29,4	33,2	31,4

Tabelul 5

TPP, %	MHPC, %	Temperatură, de spălare, °C	Putere de spălare absolută, %			
			detergent I		detergent II	
			bumbac	Bb/PE	bumbac	Bb/PE
Yn	Z6	u1,u2,u3	x1	x2	x3	x4
		40	25,9	23,4	30,6	26,5
25	0	60	27,3	24,8	31,8	29,3
		90	28,6	25,6	33,3	31,7
		40	28,1	24,9	32,0	28,9
25	1	60	29,5	26,2	34,2	30,8
		90	30,3	27,9	35,5	33,6
		40	29,9	27,1	31,8	28,8
25	2	60	31,5	28,6	33,7	30,7
		90	32,9	30,5	35,1	33,4
		40	24,4	22,5	29,1	26,4
20	0	60	27,1	24,0	29,9	27,2
		90	27,9	24,9	30,6	28,3
		40	26,2	24,1	30,7	28,4
20	1	60	28,8	26,2	31,2	29,4
		90	29,7	27,3	32,5	30,5
		40	27,7	26,3	31,8	30,2
20	2	60	30,4	28,4	32,5	31,1
		90	31,5	29,6	34,2	32,1
		40	23,4	21,7	27,1	25,3
15	0	60	24,6	23,0	28,5	26,5
		90	26,8	23,9	29,3	28,0
		40	24,8	23,1	28,8	27,2
15	1	60	26,2	25,1	30,2	28,6
		90	28,4	25,8	31,4	30,1
		40	26,5	25,2	30,7	29,4
15	2	60	28,5	26,8	33,5	30,5
		90	30,3	27,1	33,9	32,4
		40	22,3	21,2	2[illegible]	24,6
10	0	60	22,8	22,0	26,6	25,3
		90	23,7	22,8	27,3	27,0
		40	24,2	23,1	27,4	25,8
10	1	60	24,6	24,3	28,1	28,4
		90	25,8	24,9	29,3	29,1
		40	26,2	25,2	29,1	26,9
10	2	60	27,1	26,6	30,1	30,1
		90	28,4	27,4	31,4	32,3
		40	21,4	20,8	24,3	23,2
5	0	60	21,6	21,3	25,3	23,8
		90	22,3	21,6	25,8	25,4
		40	23,2	22,9	25,9	25,1
5	1	60	24,5	23,7	26,8	26,2
		90	24,8	23,4	27,8	27,3
		40	25,6	24,3	28,1	27,4
5	2	60	27,2	25,7	29,8	28,7
		90	28,1	26,3	30,7	29,1

Tabelul 6

COEFICIEŢII DE REGRESIE ŞI CORELAŢIILE MULTIPLE

Tabelul (nr.rubricilor)	a_0	a_1	a_2	a_3	R*	R^{2*}
1(5,0,1,4)	15,452955	0,24836347	0,01309086	0,08177636	0,96267567	0,92674945
1(5,0,2,4)	15,651744	0,24339376	0,01818230	0,08177638	0,96195247	0,92535256
1(5,0,3,4)	15,777804	0,24024224	0,01127278	0,08177636	0,96248519	0,92637775
1(6,0,1,4)	16,835684	0,16950023	0,00781816	0,05799349	0,92555463	0,85665137
1(6,0,2,4)	16,976291	0,16598507	0,00272728	0,05799349	0,92509547	0,85580164
1(6,0,3,4)	17,007806	0,16519719	0,00509093	0,05799349	0,92525299	0,85609311
2(5,0,1,4)	22,762336	0,27616028	0,02322218	0,04667409	0,92548361	0,85651991
2(5,0,2,4)	23,049002	0,26660473	0,00544447	0,04667409	0,92310646	0,85212554
2(5,0,3,4)	23,172336	0,26249362	0,01777810	0,04667409	0,92444304	0,85459494
2(6,0,1,4)	23,452501	0,19023457	0,01722225	0,01672072	0,89684273	0,80432688
2(6,0,2,4)	23,685034	0,28245680	0,00611107	0,01672072	0,89383587	0,79894256
2(6,0,3,4)	23,735834	0,08079750	0,01111108	0,01672072	0,89483541	0,80073041
3(3,0,1,2)	15,670409	0,29928583	0,96392897	0,06345212	0,98327032	0,96682054
3(4,0,1,2)	15,268019	0,24741597	0,85793775	0,05318892	0,95890919	0,90807404
3(5,0,1,2)	19,212634	0,36367670	0,74262296	0,05167193	0,98419215	0,96863420
3(6,0,1,2)	18,477958	0,28286425	0,84032599	0,05527874	0,97593901	0,95245695
4(3,0,1,2)	15,945395	0,24973471	2,5418777	0,07794747	0,95087674	0,91416658
4(4,0,1,2)	16,794104	0,21431720	2,6232045	0,04684216	0,94717764	0,89714548
4(5,0,1,2)	19,579143	0,13149281	3,1760603	0,09502028	0,95016763	0,90405201
4(6,0,1,2)	18,768968	0,26252993	2,1371800	0,06346160	0,96104442	0,92360637
5(3,0,1,2)	16,700280	0,29022203	1,6911093	0,08600080	0,98108439	0,96252500
5(4,0,1,2)	17,248891	0,16911093	2,0416670	0,04846490	0,98018189	0,96075653
5(5,0,1,2)	20,671939	0,31088890	1,6083341	0,04839917	0,96296591	0,92730336
5(6,0,1,2)	20,054715	0,17377794	1,7416670	0,06607460	0,94782409	0,89837093

* Coeficienţii corelaţiei multiple

valorile de grad de alb al pînzelor test spălate cu detergenţii fără zeoliţi.

Studiind experimentele cu adaos de complexant EDTA în diverse procente, s-au obţinut cele mai bune rezultate, păstrînd la detergentul I, 40 % TPP şi adăugînd 4 % EDTA la 90°C; la 40 şi 60°C s-au obţinut rezultate inferioare pe ambele tipuri de pînze test pentru spălare (bumbac şi poliester/bumbac).

La detergentul II s-au obţinut aceleaşi concluzii lucrînd cu 30 % TPP plus 4 % EDTA, la 90°C. La temperaturi inferioare (40 şi 60°C), precum şi, reducînd conţinutul de TPP succesiv (din 5 % în 5 %) pînă la un conţinut de 10 %, s-au obţinut rezultate nesatisfăcătoare la spălări. Fără adaos de EDTA şi cu TPP redus s-au obţinut, însă, în toate cazurile, rezultate mult mai slabe.

Folosind agentul de antiredepunere: HEC (hidroxietilceluloză) s-au obţinut rezultate bune la detergentul I pe ambele tipuri de pînză (în general mai slabe la PE/Bb faţă de Bb), la 90°C, cînd s-a redus concentraţia în TPP la 30 %, dar adăugînd 1 %, respectiv, 2 % HEC. În cazul detergentului II lucrînd cu 30 % TPP şi cu un adaos de 1 %, respectiv, 2 % HEC, chiar la spălări la 60°C s-au obţinut rezulate foarte bune.

În cazul adaosurilor de metilhidroxipropilceluloză (MHPC) şi adăugînd 1 %, respectiv 2 % de MHPC, în cazul detergentului I, folosind 30 % TPP în loc de 40 % s-au obţinut rezultate bune cu ambele tipuri de ţesături, la 60° şi 90°C. În cazul testării detergentului II la 60°, respectiv, 90°C cu probe cu adaos de 1 % şi 2 % MHPC şi 30 % TPP s-au obţinut rezultate foarte bune, la ambele tipuri de ţesături test.

4. Concluzii

Din tabelele 1 – 6 care fac parte din lucrare a rezultat că previziunile modelului şi algoritmului de optimizare au fost verificate prin cifrele experimentale prezentate.

Drept concluzie finală se menţionează că s-au găsit căi de reducere a tripolifosfatului de sodiu în anumite formulări de detergenţi granulaţi, atunci cînd aceasta se va impune datorită unuia din motivele prezentate în lucrare.

Realizarea şi rularea programelor de calcul optimizate au fost efectuate la IPROTIM-Timişoara, de ing. Alice Noaghiu şi mat. Doina Bărbulescu.

Bibliografie

1. JAKOBI, G. şi SCHWUGER, M.J., "Waschmittelchemie", Henkel Düsseldorf 1976, Huthig Verlag p.91.
2. SMOLKA, H.G. şi SCHWUGER, M.J., Tenside, nr.4, 1977, p.222.
3. ***, Manufacturing Chemist, apr.1986, p.26.
4. DIETRICH, C. şi LEONHARDT, W., Tenside, 24, nr.6, 1987, p.322.
5. WINKHAUS, H.D., J.Am.Oil Chem.Soc., 64, 1987, p.244.
6. ***, Chemical Week, 21 ian. 1987, p.22.
7. ROCK, S.L.şi MACK, D.L., Soap Cosm.Spec.61, 1985, p.33.
8. MORI, A., "Second World Conference on detergents Montreux" (Elveţia), oct., 1986.
9. KURZENDORFFER, C.P. şi LIPHARD, M., Colloid & Polymer Science, 265, 1985, p.542; Henkel Referate, nr.24, 1987, p.65.
10. BERTH, P. şi KRINGS, P., Phosphat - Symposion der G.D.C. Munchen, Henkel Referate, nr.24, 1987, p.86.
11. MECHEELS, J., SÖFW, nr.11/12, 1987, p.375.

Intrat în redacţie: 20. VII. 1989.

DUMITRU JIANU
MARIN BICA

Aspecte energetice privind tehnologiile de fabricare a amoniacului

C.Z.: 661.53

The possibilities of reducing the energy consumption at ammonia manufacturing by the improvement of the energetic line are presented. Having in view, the structure of the energetic resources and the progress in the energetic field, the heat processing, the steam system and the cooling and freezing system in the ammonia plants are analysed. In the near future, the replacement of the combustion hydrocarbons and their preponderent application in the technological process of the ammonia proposed.

Представлены возможности снижения потребления энергии при производстве путём усовершенствований в энергетическом отношении. С учётом эволюции структуры энергетических ресурсов и достижений в энергетической области рассматриваются: пути отвода тепла процесса, система пара и системы охлаждения и холода установок по получению аммиака. Предлагается также в близком будущем замена использования углеводородов, как топлива и использование их преимущественно в технологическом процессе получения аммиака.

Tehnologiile de fabricare a amoniacului fac parte din rîndul tehnlogiilor mari consumatoare de energie.

Odată cu izbucnirea crizei energetice mondiale, aceste tehnologii au trecut în centrul atenţiei şi în toată lumea s-au declanşat cercetări în vederea reducerii consumurilor energetice.

Cele mai răspîndite tehnologii de fabricare a amoniacului sînt cele pe bază de gaze naturale, iar în cadrul acestora, cea mai mare pondere o deţin tehnologiile care folosesc gazele naturale atît ca materie primă, cît şi ca sursă de energie.

În această categorie se încadrează instalaţiile de amoniac de tip Kellogg, care sînt cele mai răspîndite atît pe plan mondial, cît şi în ţara noastră. La acest tip de instalaţii, ponderea gazului metan de combustie în consumul energetic total este de circa 40 % (la proiect) [1].

Cu toate că pe plan mondial s-au realizat tehnologii cu consum redus de energie (sub 1 tcc/t amoniac), din cauza penuriei de hidrocarburi, nu s-au mai realizat noi instalaţii de amoniac, ci eforturile au fost orientate spre modernizarea instalaţiilor existente.

Problema modernizării instalaţiilor existente de amoniac, este o problemă mult discutată de specialişti deoarece necesită cheltuieli mari. Practica a arătat că după modernizare nivelul consumurilor energetice nu a ajuns la nivelul noilor tehnologii de fabricare a amoniacului.

Prin modernizare se urmăreşte şi adaptarea fluxului tehnologic în vederea aplicării noilor cercetări. Stagnarea realizării de noi instalaţii de amoniac a determinat o oarecare întîrziere a aplicării noilor cercetări, întrucît aplicarea acestora pe instalaţiile existente este oarecum limitată sau chiar imposibilă.

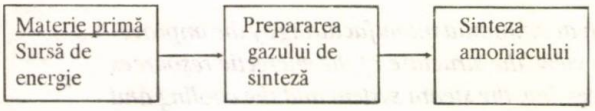
În aceste condiţii, ponderea gazelor naturale de combustie nu poate fi coborîtă la nivelul noilor tehnologii de fabricare a amoniacului. Aceste considerente au determinat analizarea tehnologiilor de fabricare a amoniacului sub aspect energetic.

Se va pleca de la prognoza structurii resurselor energetice, majoritatea specialiştilor considerînd că rezervele de hidrocarburi se vor epuiza la începutul secolului următor, iar dintre energiile primare fosile, cărbunii prezintă perspectiva de epuizare cea mai îndepărtată. În acest sens, în ţara noastră, majoritatea centralelor termoelectrice, care funcţionau cu hidrocarburi, au fost reprofilate pe cărbune. De asemenea, o pondere cu

Chim. DUMITRU JIANU, Centrul de Cercetări pentru Îngrăşăminte Chimice - Craiova.
Ing. MARIN BICA, Universitatea din Craiova. Facultatea de Mecanică.

tendinţă de creştere în structura resurselor energetice o au hidroenergia, energia nucleară şi energiile neconvenţionale [2].

Revenind la tehnologiile de fabricare a amoniacului, dacă prin perfecţionarea acestora se urmăreşte reducerea consumului de gaze naturale de combustie, o altă soluţie ar fi schimbarea sursei de energie, folosind aceeaşi materie primă sau schimbarea atît a materiei prime, cît şi a sursei de energie. În acest sens, se consideră trei variante tehnologice de fabricare a amoniacului care folosesc, fie gazele naturale, fie cărbunii, conform următoarei scheme bloc:



Varianta I : -materie primă - gaze naturale
-sursa de energie - gaze naturale

Varianta II : -materie primă - gaze naturale
-sursa de energie - gaz de combustibil obţinut prin gazeificarea cărbunelui sau din alte surse

Varianta III : -materia primă - gaz de sinteză obţinut prin gazeificarea cărbunelui sau din alte surse
-sursa de energie - gaz de combustie obţinut din cărbune sau din alte surse

Comparînd variantele I şi III rezultă următoarele:

-pentru a trece la o altă materie primă, este necesară schimbarea instalaţiei pînă la faza de sinteză a amoniacului. Este ştiut că, costul unei instalaţii de amoniac pe cărbune este de circa două ori mai mare decît cea pe gaze naturale.

-prepararea gazului de sinteză din cărbune sau altă sursă necesită un număr mai mare de faze (datorită impurităţilor pe care le conţine), deci costul tonei de amoniac va fi mai mare decît în cazul gazelor naturale.

Comparînd varianta II cu variantele I şi III rezultă următoarele:

-înlocuind gazul natural de combustie cu gaz de combustie sintetic obţinut prin gazeificarea cărbunelui sau din altă sursă, instalaţia de amoniac nu mai necesită modificări importante. Practic, ar fi necesară realizarea unei instalaţii pentru producerea gazului de combustie sintetic în apropierea instalaţiei de amoniac;

-gazul de combustie sintetic obţinut prin gazeificarea cărbunelui nu necesită o compoziţie constantă şi o puritate avansată, aşa cum necesită gazul de sinteză, deci instalaţia nu va avea un număr mare de faze tehnologice;

-prin înlocuirea gazului metan de combustie, de la două instalaţii de amoniac, cu gaz de combustie sintetic ar deveni disponibilă o cantitate de gaze naturale care ar asigura gazul de proces pentru o altă instalaţie de amoniac;

-costul tonei de amoniac obţinut prin varianta II va fi un cost intermediar, între variantele I şi III, mai apropiat de varianta I.

Problema obţinerii unui gaz de combustie sintetic, prin gazeificarea cărbunelui, este condiţionată atît de factori tehnici cît şi economici.

Din punct de vedere tehnic, gazeificarea cărbunelui se poate realiza fie la suprafaţă, fie în stratul geologic de cărbune (subteran).

Există mai multe procedee de gazeificare a cărbunelui la diferite presiuni şi temperaturi [3]. Prin gazeificarea cărbunelui cu amestec aer-abur, se obţin gaze cu putere calorică inferioară (900-1700 kcal/Nm^3), iar dacă se foloseşte şi oxigen, se obţin gaze cu putere calorică superioară (2000-3000 kcal/Nm^3) [2].

Din punct de vedere economic, este necesar ca diferenţa dintre costul gazului de combustie sintetic şi costul gazului natural să fie acceptabilă. Cele două costuri în timp, vor avea tendinţa să se apropie datorită perfecţionărilor tehnologice, pe de o parte, şi, datorită epuizării rezervelor de gaze naturale, pe de altă parte.

În aceste condiţii, într-un viitor apropiat, varianta II ar deveni eficientă în cazul unei platforme de fabricare a îngrăşămintelor chimice cu azot, care are în apropiere o centrală termoelectrică pe cărbune, iar în cadrul platformei chimice s-ar crea disponibilităţi de oxigen.

Modul de preluare a căldurii de proces din instalaţiile de fabricare a amoniacului

Asimilînd o instalaţie de amoniac cu o centrală consumatoare şi producătoare de energie (în special energie termică), se va analiza modul de preluare a căldurii de proces, precum şi de utilizare a acesteia în instalaţii.

Cea mai ridicată temperatură din instalaţie se realizează la reformerul secundar, iar căldura degajată este preluată de sistemul de abur. Acest mod de valorificare a căldurii degajate nu este cel mai eficient, din punct de vedere energetic, deoarece diferenţa de temperatură dintre sursă şi agentul termic este foarte mare. În acest sens, au fost propuse noi soluţii tehnologice şi mai există încă rezerve, ca de exemplu:

-realizarea reformării primare şi secundare în acelaşi reformer (propusă de firma UHDE);

-introducerea celui de-al III-lea reformer (propusă de firma Kellogg), care să folosească energia degajată la reformerul secundar;

-utilizarea unui exces de aer la reformerul secundar permite deplasarea reformării din primar în secundar.

Următorul nivel de temperatură este realizat la fazele de sinteză a amoniacului şi de conversie a CO la CO_2, unde preluarea căldurii de reacţie se realizează prin sistemul de abur. În acest caz, diferenţa de temperatură dintre sursa de căldură şi agentul termic este mai mică decît în cazul reformerului secundar şi deci modul de preluare a căldurii este mai eficient.

Din instalaţiile de amoniac rezultă o mare cantitate

Din instalaţiile de amoniac rezultă o mare cantitate de căldură reziduală de nivel scăzut de temperatură. Astfel, din diagrama SANKEY [1] rezultă că prin apa de răcire se elimină din instalaţie peste 40 % din energia totală. De asemenea, prin gazele de ardere de la reformerul primar şi cazanul auxiliar, se elimină din instalaţie importante cantităţi de căldură. Cu cît se va recupera o cantitate mai mare din această căldură reziduală care se va valorifica în instalaţie, cu atît se va reduce mai mult consumul de energie pe tona de amoniac.

Căldura reziduală eliberată prin apa de răcire poate fi recuperată prin utilizarea pompelor de căldură şi folosită în instalaţie la preîncălzirea reactanţilor sau în exterior la termoficare. Utilizarea pompelor de căldură este eficientă dacă la acţionarea lor se foloseşte energie recuperată din instalaţia de amoniac. În acest sens, poate fi recuperată energia de destindere a fluidelor din instalaţie (gaze, abur, absorbanţi, NH_3 lichid), sub formă de energie mecanică sau de energie electrică prin folosirea generatoarelor electrice de mică putere. Pentru aceasta, este necesară realizarea unor detentoare care să funcţioneze în condiţii mai deosebite (mediu exploziv, mediu coroziv etc.).

Deci, pentru recuperarea energiei de destindere a fluidelor din instalaţiile de amoniac, este necesară concentrarea eforturilor specialiştilor din domeniul mecano-energetic în direcţia cercetării şi proiectării noilor tipuri de maşini. În acest fel, prin preîncălzirea mai bună a reactanţilor, a combustibilului şi a aerului de combustie, se reduce consumul de gaz de combustie. Rezultă că şi această problemă este condiţionată atît de factori tehnici, cît şi economici.

Sistemul de abur

După cum se ştie sistemul de abur din instalaţiile de amoniac cuprinde: abur de presiune şi temperatură ridicată, folosit ca abur de forţă; abur de medie presiune, utilizat în special la proces; abur de joasă presiune folosit ca agent termic.

Aburul de medie şi joasă presiune derivă din aburul de înaltă presiune, astfel încît pe total instalaţie, balanţa de abur să se închidă.

Deoarece oferta de căldură a procesului de fabricare a amoniacului nu este suficientă pentru acoperirea necesarului de abur, se mai ard importante cantităţi de combustibil, fapt care a dus la orientarea cercetărilor în direcţia reducerii consumului de abur. Dacă în cazul unei instalaţii noi de amoniac proiectarea după o tehnologie cu consum scăzut de abur nu ridică probleme, în cazul unei instalaţii existente de amoniac, cheia modernizării o constituie reechilibrarea balanţei de abur. Prin perfecţionarea procesului tehnologic se poate reduce consumul de abur de proces, care derivă din aburul de înaltă presiune. Cea mai simplă soluţie, dar nu şi cea mai eficientă, este utilizarea sa în afara instalaţiei. Găsirea unor soluţii de utilizare a excesului de abur de medie presiune în instalaţie rămîne varianta cea mai eficientă. În cadrul acestei variante, poate intra în calcul şi modificarea prizelor turbinelor prin care trece aburul, de la presiunea cea mai mare, pînă la aburul de joasă presiune sau pînă la condensaţie.

Avînd în vedere evoluţia structurii resurselor energetice, la noile tehnologii de fabricare a amoniacului se va reveni la utilizarea energiei electrice pentru acţionarea compresoarelor, în detrimentul aburului obţinut din căldura de reacţie şi prin arderea hidrocarburilor. Utilizarea, în continuare, a forţei aburului pentru funcţionarea compresoarelor este avantajoasă numai în cazul integrării instalaţiei de amoniac cu o centrală termoelectrică, care să furnizeze abur obţinut din alte surse decît hidrocarburile. Problema integrării uneia sau a mai multor instalaţii de amoniac cu o centrală termoelectrică se pune în mod diferit dacă este vorba de instalaţii existente sau de instalaţii noi.

Referitor la energia electrică, se apreciază că această formă de energie se va produce în viitor cu costuri mai scăzute, iar în ceea ce priveşte sursele ei de obţinere: cărbunii, hidroenergia, energia nucleară, precum şi sursele neconvenţionale, vor deţine cea mai mare pondere. În acest fel, se va trece de la turbinele cu abur la motoarele electrice care vor acţiona compresoarele din instalaţiile de amoniac. Astfel, s-ar elibera instalaţia de aburul de forţă, rămînînd doar aburul de proces (de medie presiune) şi aburul de joasă presiune, care s-ar obţine, în cea mai mare parte, din căldura de proces. Prin aceasta, se simplifică sistemul de abur şi se reduce pe ansamblu gabaritul instalaţiei de amoniac. De asemenea, prin utilizarea motoarelor electrice se asigură debite constante de gaze şi instalaţia de amoniac prezintă o stabilitate mai mare.

Deci, tendinţa creşterii randamentelor energetice prin creşterea capacităţii centralelor termoelectrice, determină transferarea sarcinii energetice a instalaţiilor de amoniac (unde randamentele energetice sînt mai scăzute) către exterior, prin utilizarea energiei electrice obţinute în marile capacităţi energetice.

Sistemul de răcire şi de frig

Funcţionarea instalaţiilor de amoniac, precum şi consumurile specifice realizate sînt influenţate de sistemul de răcire şi frig. Ca agenţi de răcire, în instalaţiile de amoniac, se utilizează apa şi amoniacul lichid.

Avînd în vedere că prin apa de răcire se elimină dintr-o instalaţie de amoniac peste 40 % din energia totală [1], aceasta implică vehicularea unor debite mari de apă de răcire. Reducerea consumului de energie pentru recircularea apei de răcire, precum şi creşterea eficienţei acesteia, se poate realiza prin utilizarea amoniacului lichid în mai mare măsură ca agent de răcire, urmată de distribuirea, lui în fază gazoasă direct la consumatori. Întrucît sistemul de separare mecanică a amoniacului din gazul de sinteză este mare consumator de energie, iar pe de altă parte tendinţa noilor

tehnologii de fabricare a amoniacului este de coborîre a presiunii în bucla de sinteză (fapt care dezavantajează separarea amoniacului), devine interesant procedeul de separare a amoniacului prin absorbţie în apă. După spălare gazul necesită uscarea pe site moleculare, pentru a căror regenerare se va utiliza căldura reziduală din instalaţie. De asemenea, în această situaţie, devine avantajoasă utilizarea pompelor de căldură. Prin eliminarea separării mecanice nu se mai consumă energie electrică sau abur (forme superioare de energie), ci se foloseşte căldura reziduală din instalaţie. Deci, practic, sistemul de frig este înlocuit de instalaţia de absorbţie a amoniacului în apă şi de uscare a sitelor moleculare, iar compresoarele de frig sînt înlocuite cu pompele de căldură. Prin absorbţia în apă a amoniacului, conţinutul acestuia în gazul recirculat scade mult şi, astfel, productivitatea coloanei de sinteză poate fi mărită. Pentru aceasta, coloana trebuie alimentată cu o cantitate mai mare de gaz de sinteză. Se pune problema producerii unei cantităţi mai mari de gaz de sinteză şi al preluării lui de către compresoare. În acest sens, trebuie realizată o răcire mai bună a gazului la aspiraţia compresoarelor. Deci, prin înlocuirea sistemului de frig, este necesară dezvoltarea sistemului de răcire.

La instalaţiile de amoniac de mare capacitate s-a trecut la recuperarea H_2 din gazele de purjă. Cel mai răspîndit procedeu este cel criogenic. H_2 recuperat înlocuieşte gazul metan corespunzător, astfel că se reduce consumul de gaz metan în detrimentul energiei electrice consumată de compresor şi obţinută din altă sursă energetică.

Pe de altă parte, procedeul criogenic oferă un alt agent de răcire, azotul lichid, care poate fi utilizat la răcirea avansată a gazului recirculat (după răcirea cu apă şi amoniac lichid).

Consumul de energie pe tona de amoniac este un indicator sintetic exprimat în unităţi energetice pe tona de amoniac, ca de exemplu: tcc/t NH_3; Gcal/t NH_3;, MJ/t NH_3 etc. Se obişnuieşte, ca în literatura de specialitate, diferitele tehnologii de fabricare a amoniacului să se diferenţieze pe baza acestui indicator sintetic. În ceea ce priveşte precizia calculului consumului de energie pe tona de amoniac, există anumite rezerve. Acest indicator sintetic cumulează atît materia primă, cît şi sursele de energie utilizate în procesul tehnologic de obţinere a amoniacului şi se calculează, folosind randamentele medii de transformare a unei forme de energie în alta. Observaţia se bazează pe faptul că într-o instalaţie de amoniac se vehiculează mari cantităţi de materie primă şi energie. De aceea, dintre mai multe tehnologii care realizează consumuri energetice apropiate, în actuala conjunctură energetică, este mai avantajoasă tehnologia care realizează cel mai scăzut consum de gaze naturale. În acest sens, se propune ca alături de indicatorul sintetic, să se introducă şi indicatorul care exprimă consumul de gaz metan pe tona de amoniac (Nm^3/t NH_3), pentru a putea diferenţia între ele două tehnologii apropiate care realizează consumuri energetice exprimate în tcc/t NH_3.

Din punct de vedere energetic, sursele de energie utilizate în instalaţiile de amoniac, alături de materia primă, trebuie să fie tot acelea care se folosesc la producerea energiei termice şi electrice. Cum aceste resurse energetice diferă, de la o regiune la alta a globului, nu mai pot fi realizate instalaţii tip, aşa cum s-a procedat pînă în prezent, ci trebuie concepute instalaţii de amoniac care să utilizeze resursele energetice din zona respectivă. În cazul instalaţiilor existente, se pune problema adaptării lor în vederea utilizării altor resurse energetice.

Concluzii

1. Problema modernizării tehnologiilor de fabricare a amoniacului trebuie abordată în mod diferit pentru o instalaţie nouă şi pentru o instalaţie existentă.

2. Modernizarea unei instalaţii existente de amoniac necesită pe lîngă perfecţionarea proceselor chimice şi perfecţionări pe linie mecano-energetică (în special sistemul de abur).

3. În cazul noilor tehnologii de fabricare a amoniacului, fluxul tehnologic trebuie să fie cît mai flexibil pentru a permite aplicarea noilor cercetări, precum şi schimbarea surselor de energie, efectuînd cît mai puţine modificări.

4. Eficienţa energetică a instalaţiilor de amoniac poate fi urmărită prin:

-introducerea cît mai rapidă a progreselor din domeniul energetic;

-integrarea instalaţiilor de amoniac cu centralele termoelectrice de mare capacitate;

-conceperea de maşini speciale pentru prelucrarea energiei reziduale din instalaţii;

-utilizarea în locul hidrocarburilor de combustie a altor surse de energie.

5. Dacă hidrogenul va deveni combustibilul viitorului aşa cum susţin energeticienii, atunci utilizarea acestuia la fabricarea amoniacului va fi mai eficientă decît arderea lui (aceasta presupune obţinerea hidrogenului cu costuri acceptabile).

Bibliografie

1. HUDEA, I., Rev. Chim. (Bucureşti), 39, nr. 7, 1988, p. 589.
2. MOLDOVAN, I., "Tehnologia resurselor energetice," I, Ed. Tehnică-Bucureşti, 1985.
3. MANEA, G., "Gazeificarea cărbunelui", Ed. Tehnică-Bucureşti, 1985.
4. RADCENCO, V., "Termodinamică tehnică şi maşini termice - Procese ireversibile ", Ed. Tehnică-Bucureşti, 1976.
5. PĂRĂUŞANU V., COROBEA M. şi MUSCĂ G.-"Economia hidrocarburilor" Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, 1, Bucureşti 1980.

Intrat în redacţie: 1. X. 1989

CONSTANTIN SPOITU
IOSIF NAGY
OVIDIU MUNTEAN

Analiza reactorului de cracare a gazului metan cu vapori de apă

C.Z.:665.64:622.324.5

For the simulation of the methane cracking reactor, an ideal, pseudohomogeneous model based on the thermal transfer between the reaction mixture and the combustion gas was elaborated. By the simulation of the developed mathematical model, the influence of the flame lenght on the axial temperature profile was rendered evident. The influence of the other parameters the main one being the catalyst efficiency, was also tested.

Для симулирования реактора крэкинга природного газа разработана псевдогомогенная идеальная модель с ударением на теплопередаче между реакционной смесью и топочными газами. Путём симулирования разработанной на этой основе математической модели выявлено влияние длины пламени на осевой температурный профиль. Было тестировано и влияние других параметров, причём оказалось, что фактор эффективности катализатора является одним из важнейших.

Reacţia de conversie a metanului cu vapori de apă este una din sursele importante de hidrogen în industrie. Astfel, în linia de fabricaţie a amoniacului se foloseşte un cuptor de conversie; recent se menţionează [1] posibilitatea folosirii acestei reacţii la obţinerea gazului de sinteză, a amestecului de hidrogen şi monoxid de carbon, care ulterior se va utiliza la fabricarea metanolului, la sinteza Fischer-Tropsch s.a.

Ţinînd seama că reactorul de conversie este un mare consumator de energie (reacţia este endotermă) se pune problema unei dimensionări optime şi din acest punct de vedere. O metodă eficace, în acest sens, o constituie simularea pe calculator a cuptorului de cracare: acest lucru presupune realizarea unui model cît mai exact şi, în acelaşi timp, cît mai eficient ca timp de calcul. Aceste două cerinţe sînt contradictorii, în cele mai multe cazuri. Dat fiind faptul că procesul de reformare se caracterizează printr-un timp scurt de staţionare, se optează pentru un model mai simplu care să fie, însă, suficient de exact (în vederea unei eventuale utilizări on-line). În continuare, se prezintă un astfel de model, care extinde o lucrare anterioară [2]

I

Ing. CONSTANTIN SPOITU, Uzinele Chimice Române.
Ing. IOSIF NAGY şi Prof.dr.ing. OVIDIU MUNTEAN, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Cinetica procesului

Se consideră că procesul poate fi descris de următorul set de reacţii:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (2)$$

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad (3)$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \quad (4)$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \quad (5)$$

$$CO_2 \rightarrow C + O_2 \quad (6)$$

$$2CO \rightarrow 2C + O_2 \quad (7)$$

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \quad (8)$$

$$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO \quad (9)$$

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2 \quad (10)$$

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \quad (11)$$

Din cele 11 reacţii doar şase sînt stoechiometric independente, şi anume: (1-3, 6, 10 şi 11). Ţinînd seama de constantele de echilibru foarte mici ale reacţiilor (10) şi (11), se admite că pot fi neglijate în descrierea cineticii procesului.

Un aspect important îl constituie posibilitatea depunerii negrului de fum ce rezultă din reacţiile (3) şi (6). Recent, problema a fost analizată în lucrarea [3], unde se evidenţiază influenţa diferiţilor factori asupra riscului depunerii negrului de fum în particulele de catalizator. În condiţiile de lucru din reactorul industrial acest risc este evitat, ceea ce face ca reacţiile (3) şi (6) să fie neglijate în marea majoritate a lucrărilor publicate.

Se consideră că procesul este descris suficient de bine de două reacţii independente: (1) şi (2) sau (3) şi (4) etc. În literatură există numeroase studii [4] asupra cineticii reacţiei metanului cu vapori de apă în prezenţa catalizatorilor: o parte din rezultate sînt prezentate în tabelul 1. Se constată că există modele cinetice care folosesc o singură expresie de viteză, admiţînd că, în condiţiile de lucru, una dintre reacţii are loc la echilibru. În ultima perioadă au fost folosite doar modele cinetice cu două expresii de viteză de tip Hougen-Watson, dovedite mai precise; recent au fost introduse şi modele cu trei reacţii independente [9].

În lucrare s-a folosit modelul (2) din tabelul 1, considerat suficient de exact.

Modelul fizic al reactorului

Reactorul este de tip schimbător de căldură, avînd 300-500 de ţevi aranjate într-un cuptor cu surse de încălzire reprezentate de arzătoare cu metan fixate în boltă (nu este singura variantă posibilă, [4,11]), dar în această lucrare se analizează doar acest tip. Încălzirea se realizează prin radiaţie şi convecţie, de la flăcări şi gazele fierbinţi, la pereţii exteriori ai ţevilor. Amestecul de cracare trece prin ţevi, în care se găseşte catalizatorul, sub formă de inele Raschig; gazul primeşte căldură de la pereţii interiori ai ţevilor. O schemă simplificată a reactorului este prezentă în figura 1.

Modelul matematic al reactorului

Un model pseudoomogen, care admite că ambele reacţii sînt la echilibru în orice punct al ţevii şi că se cunoaşte profilul de temperatură al ţevii în lungime, este descris de C a l i s t r u şi colab. [4].

A l l e n [12] consideră că reacţia (2) este la echilibru şi că se poate face un calcul de radiaţie; H y m a n [13] foloseşte profile de temperatură determinate experimental şi valori experimentale ale raportului CO/CO_2 pentru calculul compoziţiei la un moment dat. Un model heterogen al procesului, cu o cinetică LHHW, este prezentat de S i n g h şi colab. [7,8], împreună cu un calcul dezvoltat al radiaţiei pentru reactoare încălzite lateral. Cel mai complet model este cel al lui F r o m e n t şi colab. [15]; aici se iau în considerare toate laturile importante ale problemei: reacţia, caracterul heterogen al procesului cu o cinetică tip LHHW, profilul radial de temperatură, depunerea

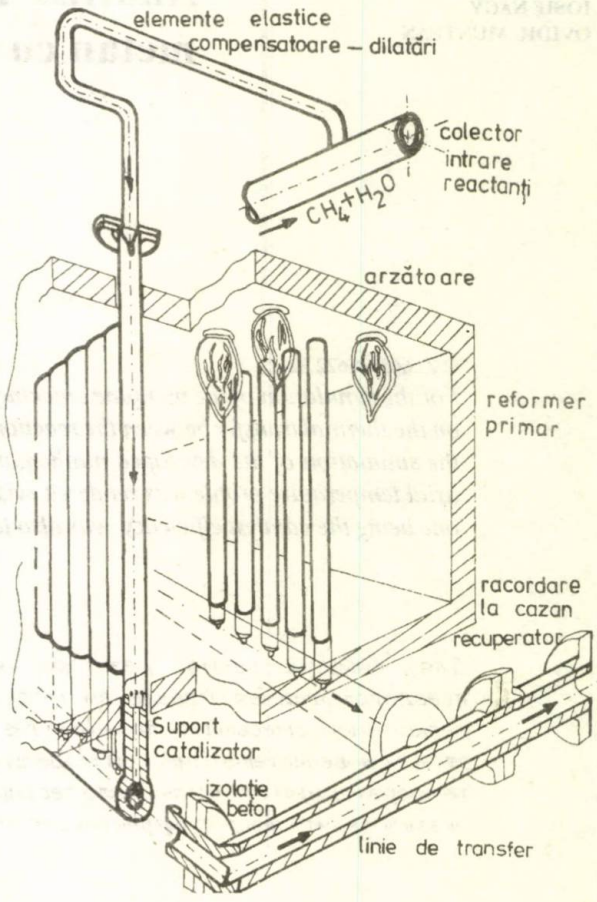


Fig. 1. Schema simplificată a reactorului.

de negru de fum; se remarcă faptul că timpul de calcul este foarte mare, recomandîndu-se modele unidimensionale. O lucrare recentă, [9] prezintă un model similar, ale cărui rezultate sînt comparate cu performanţele mai multor instalaţii industriale, remarcîndu-se o concordanţă foarte bună. În această lucrare se descrie un model pseudoomogen, unidimensional, în care curgerea este ideală cu deplasare şi care ia în consideraţie, mai în detaliu, transferul de căldură între gazele de ardere şi amestecul de reacţie. Ecuaţiile de bază ale modelului se stabilesc scriind bilanţurile de materiale şi energie termică pe un element de volum de înălţime dz, conform figurii 2, după metodologia recomandată în [14,15].

Din bilanţul de materiale rezultă următoarele ecuaţii:

$$\frac{d\xi_{mi}}{dz} = \frac{\rho_c S_{int} v R_i}{D_m} \quad , i = 1, n \qquad (12)$$

Transferul de căldură este partea cea mai complexă a calculului. După cum s-a menţionat, energia termică este furnizată de arzătoare cu metan plasate în boltă. Pentru micşorarea numărului de termeni în bilanţul termic s-a admis că transferul termic se face numai prin radiaţie de la gazele de ardere fierbinţi (neglijîndu-se

Tabelul 1

Nr. crt.	Expresia vitezei procesului	Condiții de lucru		Sursa	Observații
		Catalizator	Parametri		
1.	$V_{P_1}=K_1\dfrac{P_{CH}-\frac{1}{K_1}\dfrac{P_{H_2}^3P_{CO}}{P_{H_2O}}}{N}$ $V_{P_2}=K_2\dfrac{\dfrac{P_{CH_4}P_{H_2O}}{P_{H_2}}-\frac{1}{K_1K_3}\dfrac{P_{H_2}^3P_{CO_2}}{P_{H_2O}}}{N}$ unde: $N=1+K_{a_1}\dfrac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{H_2}}+K_{a_2}\dfrac{P_{CO_2}P_{CH_4}P_{H_2O}}{P_{H_2}^2}$	GIAP III 0,25 - -0,63mm	T=973- -1173K P=0,6- -1,7MPa $CH_4:H_2O$= =1:2,5	[5]	$k_1=7,83E+12$ exp(-250000/RT) (kmol/kg h MPa) $k_2=4,69E+10$ exp(-205900/RT) (kmol/kg h MPa)
2.	$V_{P_1}=K_1\dfrac{\left(\dfrac{P_{CH_4}P_{H_2O}}{P_{H_2}^3}-\dfrac{P_{CO}}{K_{P_1}}\right)}{(1+K_{CO}P_{CO})^2}$ $V_{P_2}=k_2\dfrac{\left(\dfrac{P_{CH_4}P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4}-\dfrac{P_{CO_2}}{K_{P_2}}\right)}{(1+K_{CO}P_{CO})^3}$			[6]	$k_1=1,13E+21$ exp(-364719/RT) (kmol bar/kg cat h) k_2 3,68E+18 exp(-317788/RT) (kmol bar/kg cat h) $K_{CO}=3,5E-8$ exp(137788/RT) bar^{-1}
3.	$V_{P_1}=127\sqrt{P}\exp\left(\dfrac{-8780}{RT}\right)\left(X_{CH_4}-\dfrac{X_{H_2}^3X_{CO}P^2}{K_1X_{H_2O}}\right)$ $V_{P_2}=\sqrt{P}\exp\left(\dfrac{-13880}{RT}\right)\left(X_{CO}-\dfrac{X_{H_2}X_{CO_2}}{K_2X_{H_2}}\right)$			[7]	

Nr. crt.	Expresia vitezei procesului	Condiții de lucru		Sursa	Observații
		Catalizator	Parametri		
4.	$V_{P_1} = 127\sqrt{P}\ \exp(\frac{-15800}{RT})(X_{CH_4} - \frac{X_{H_2}^3 X_{CO} P^2}{K_1 X_{H_2O}})$ $V_{P_2} = \sqrt{P}\ \exp(\frac{-25000}{RT} + 8{,}02)(X_{CO} - \frac{X_{H_2} X_{CO_2}}{K_2 X_{H_2O}})$		[8]		
5.	$V_{P_1} = k_1(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^{0,5}}{K_1})/N^2$ $V_{P_2} = k_2(\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \frac{P_{CO_2}}{K_2})/N^2$ $V_{P_4} = k_4(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^{3.5}} - \frac{P_{H_2}^{0,5} P_{CO_2}}{K_1 K_2})/N^2$ unde: $N = 1 + k_{CO} P_{CO} + k_{H_2} P_{H_2} + k_{CH_4} P_{CH_4} + k_{H_2O} P_{H_2O}/P_{H_2}$		[9]		
6.	$V_{P_1} = k_R^0 \exp(-\frac{E_R}{RT})\ \frac{P_{CH_4} - P_{CH_4(eq)}}{P_{CH_4}^{\alpha_R} P_{H_2O}^{\delta_R}}$ $V_{P_2} = k_S^0 \exp(-\frac{E_S}{RT})\ \frac{P_{CO} - P_{CO(eq)}}{P_{CH_4}^{\alpha_S} P_{H_2O}^{\delta_S}}$		[10]		$k_R^0 = 9{,}286 \times 10^8$ $k_S^0 = 8{,}688 \times 10^5$ $E_R = 106{,}87$ $E_S = 54{,}531$ kJ/mol $\alpha_R = 0{,}00$ $\alpha_S = 0{,}00$ $\delta_R = 0{,}596$ $\delta_S = 0{,}00$

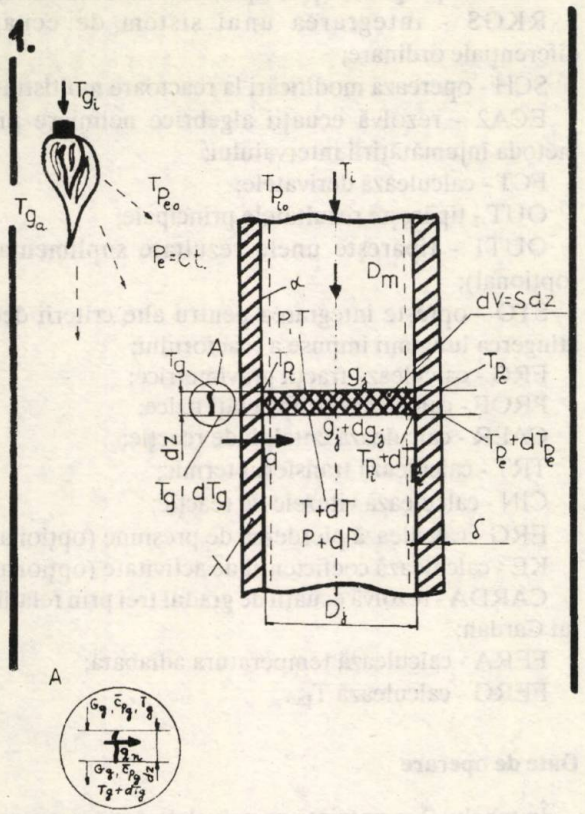


Fig. 2. Elementul de volum de control.

convecţia şi radiaţia flăcărilor). Pentru calculul radiaţiei s-a utilizat un model indicat de H o t t e l şi colab. [16]. Acesta admite următoarele simplificări: *a*) gazele de ardere intră în spaţiul de radiaţie ($z=0$) cu temperatura adiabată (ardere rapidă); *b*) lungimea cuptorului în direcţia curgerii gazelor este atît de mare faţă de diametru încît fluxul de căldură radiat net în direcţia curgerii (z) poate fi neglijat comparativ cu cel normal pe aceasta; *c*) gazele de ardere au aceeaşi temperatură în oricare secţiune transversală.

Se poate renunţa la ipoteza *a*), dacă se ia în consideraţie o propunere a lui R o e s l e r, [17,18], care admite că fracţiunea de combustibil ars în flacără este o funcţie de lungimea ei curentă. Conform [17] se propune:

$$f = \frac{6}{L}\left(\frac{z}{L} - \frac{z^2}{L^2}\right) \tag{13}$$

unde L este lungimea flăcării, care trebuie să verifice ipoteza *b*.

În aceste condiţii, evoluţia temperaturii gazelor de ardere în lungul reactorului se obţine în forma diferenţială:

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{q_r P}{G_g c_{pg}} - \frac{df}{dz}\left(\Delta H_{R,T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta c_{pr}\, dt\right)\frac{n_{10}}{G_g c_{pg}} \tag{14}$$

unde n_{10} este debitul de alimentare al combustibilului.

Fluxul termic radiat q_r de la gazele fierbinţi la peretele exterior al ţevii se calculează, conform ipotezelor din [16], cu relaţia:

$$q_r = \sigma\, 10^{-8}\frac{(\overline{GS}_T)_R}{S_{ext} N_t}\,(T_{g4} - T_{Pe4}) \tag{15}$$

$$\frac{1}{(\overline{GS}_T)_R} = \frac{1}{S_{ext}}\left(\frac{1}{\varepsilon_t} - 1\right) + \frac{1}{(\overline{GS}_T)_{R,N}} \tag{16}$$

$$(\overline{GS}_T)_{R,N} = \frac{S_{ext}}{\dfrac{c_S}{\varepsilon_g} + 1 - c_S} \tag{17}$$

$$c_S = \frac{S_{ext}}{S_{ext} + S_R} \tag{18}$$

Emisivitatea amestecului de gaze se calculează cu suficientă precizie cu relaţia [16]:

$$\varepsilon_g = \sum_{i=1}^{3} a_{gi}\,(1 - e^{-k_i p_l}) \tag{19}$$

Energia termică radiată de gazele de ardere este transmisă prin conducţie de către peretele ţevii la amestecul de reacţie, care o preia prin convecţie. Ţinînd seama şi de încălzirea gazului din ţevi prin frecare bilanţul termic furnizează ecuaţia:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\rho_c S_{int} \sum_{i=1}^{n} (-\Delta H_i) v_{R\,i}}{D_m C_{p,am}} + q_f + \frac{4 q_L S_{ext}}{D_i D_m C_{p,am}} \tag{20}$$

unde:

$$q_f = -\frac{1}{C_{p,am}\,\rho_{am}}\,\frac{dP}{dz} \tag{21}$$

$$q_L = K(T_{pe} - T) \tag{22}$$

$$K = \frac{1}{\dfrac{D_e \ln(D_e/D_i)}{2\lambda} + \dfrac{D_e}{D_i \alpha}} \tag{23}$$

Dintre corelaţiile existente în literatură pentru calculul coeficientului parţial de transfer termic, amestec de reacţie – peretele interior al ţevii de reacţie, s-a folosit cea indicată de H y m a n [13]:

$$Nu = 2{,}58\,Re^{0{,}33} Pr^{0{,}33} + 0{,}094\,Re^{0{,}8} + Pr^{0{,}4} \tag{24}$$

Pentru inelele Raschig se menţionează că valoarea rezultată din (24) trebuie micşorată cu 60 %.

Temperatura peretelui exterior al ţevii T_{pe} din relaţia (22) se determină punînd condiţia egalităţii fluxurilor termice:

$$q_r = q_{cond}\,\frac{D_e - D_i}{D_e \ln(D_e/D_i)} = q_i\,\frac{D_e}{D_i} \tag{25}$$

unde:

$$q_{cond} = \frac{2(T_{pe} - T_{pi})\lambda}{D_e \ln(D_e / D_i)} \quad (26)$$

$$q_i = \alpha (T_{pi} - T) \quad (27)$$

Deoarece presiunea influenţează viteza de reacţie, s-a ţinut seama de pierderea de presiune prin stratul de catalizator folosind relaţia E r g u n [14]:

$$\frac{dP}{dz} = -\left[\frac{150(1-\varepsilon)}{Re_p} + 1{,}75\right] \frac{D_m^2}{\rho_{am}} \frac{1}{d_{ech}} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (28)$$

Rezolvarea modelului matematic

Integrarea ecuaţiilor diferenţiale s-a realizat utilizînd metoda Runge-Kutta-Gill, prin subprogramul de bibliotecă RKGS [19]. Ecuaţiile algebrice (25) neliniare în T_{pe} şi T_{pi} devin liniare în T_{pi} dacă se admite calculul coeficienţilor de transfer la temperatura amestecului T şi nu valoarea medie $(T + T_{pi})/2$. Se obţine astfel o singură ecuaţie neliniară:

$$\sigma\,1E\text{-}8\,\frac{(\overline{GS}T)R}{S_{ext} N_t}(T_{g4} - T_{pe4}) - K(T_{pe} - T) = 0 \quad (29)$$

care s-a rezolvat prin metoda înjumătăţirii intervalului.

S-a realizat un program a cărui structură este prezentată în figura 3. Funcţiile realizate de subprograme sînt următoarele:

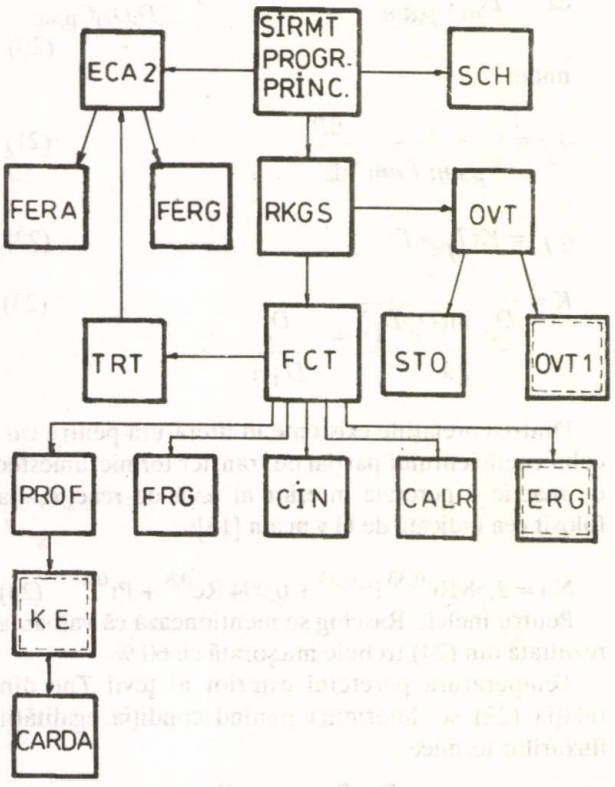


Fig. 3. Schema logică a programului.

SIMRT - programul principal, introducerea datelor;

RKGS - integrarea unui sistem de ecuaţii diferenţiale ordinare;

SCH - operează modificări la reactoare multistrat;

ECA2 - rezolvă ecuaţii algebrice neliniare prin metoda înjumătăţirii intervalului;

FCT - calculează derivatele;

OUT - tipăreşte rezultatele principale;

OUT1 - tipăreşte unele rezultate suplimentare (opţional);

STO - opreşte integrarea pentru alte criterii decît atingerea lungimii impuse a reactorului;

FRG - calculează fracţii gravimetrice;

PROF - calculează proprietăţi fizice;

CALR - calculează entalpii de reacţie;

TRT - calculează transferul termic;

CIN - calculează vitezele de reacţie;

ERG - calculează pierderea de presiune (opţional);

KE - calculează coeficienţii de activitate (opţional);

CARDA - rezolvă ecuaţii de gradul trei prin relaţiile lui Cardan;

FERA - calculează temperatura adiabată;

FERG - calculează T_{pe}.

Date de operare

În tabelul 2 se prezintă principalele date de operare ale reactorului care a fost modelat. Ţevile au fost considerate de aceeaşi grosime în tot reactorul. Ele sînt aşezate într-o reţea dreptunghiulară cu latura mare de 1676 mm şi latura mică de 300 mm. Amestecul reactant conţine la intrarea în reactor: CH_4, H_2O, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, CO_2, O_2, N_2, Ar, H_2.

Tabelul 2

DATE DE OPERARE

Parametru	Dimensiuni	Valoare
Diametru ţevi: -interior -exterior	mm	 72,4 114,5
Număr ţevi		352
Geometrie catalizator: -inele Raschig	mm	17x17
Temperatură alimentare	°C	524
Presiune alimentare ata		36
Debit alimentare: -amestec de reacţie -gaz combustibil	 kg/h kmol/h	 100000 75

Toate hidrocarburile, cu excepţia metanului, au fost transformate în metan echivalent, după procedeul indicat de H y m a n [13], iar O_2 şi Ar au fost cumulate cu N_2 (inerte). Compoziţia echivalentă este: $CH_4 : H_2O = 1 : 3{,}5$.

Tabelul 3

Compus	Cp (cal/mol K)				Tcrt	Pcrt	Hf,298
	a	bT^2	cT^2	dT^3	K	atm	kcal/mol
CH_4	4,598	1,254E-2	2,860E-6	-2,703E-9	190,6	45,4	-11,89
$H_2O_{(g)}$	7,701	4,595E-4	2,521E-6	-0,859E-9	647,3	217,6	-57,8
H_2	6,483	2,215E-3	-3,298E-6	1,826E-9	33,2	12,8	0
CO	7,373	-0,307E-2	6,662E-6	-3,037E-9	132,9	34,5	-26,42
CO2	4,728	1,754E-2	-1,338E-5	4,097E-9	304,2	72,8	-94,05
N_2	7,440	-0,324E-2	6,400E-6	-2,790E-9	126,2	33,5	0

Gazul combustibil conţinînd: CH_4, H_2, N_2, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, CO_2, O_2, se amestecă cu aer în exces şi se trimite în cele 20 de arzătoare din bolta cuptorului.

Date termodinamice şi proprietăţi fizice

Analizînd condiţiile reale de lucru (presiune moderată, temperatură ridicată), se poate considera că amestecul de reacţie are o comportare de amestec ideal de gaze ideale. Coeficienţii de fugacitate ai gazelor calculaţi pe baza ecuaţiei R e d l i c h - K w o n g [20], în domeniul de temperatură şi presiune utilizat, prezintă valori apropiate de unitate. O excepţie o constituie hidrogenul (pentru care $\gamma_{H2} = 1,2 - 1,6$), ţinînd însă seama că presiunea lui parţială devine mai însemnată spre sfîrşitul reacţiei şi că termenii care conţin P_{H2} sînt multiplicaţi cu P_{CO} sau P_{CO2} (relativ mai mici faţă de P_{CH4} şi P_{H2O}), se consideră acceptabilă aproximaţia $\gamma_{H2}=1$.

O parte dintre proprietăţile fizice ale componentelor amestecului de reacţie sînt prezentate în tabelul 3, [21]; celelalte proprietăţi fizice utilizate sînt preluate din lucrarea [4]. Calculul capacităţii calorice a amestecului de cracare a fost făcut conform [22].

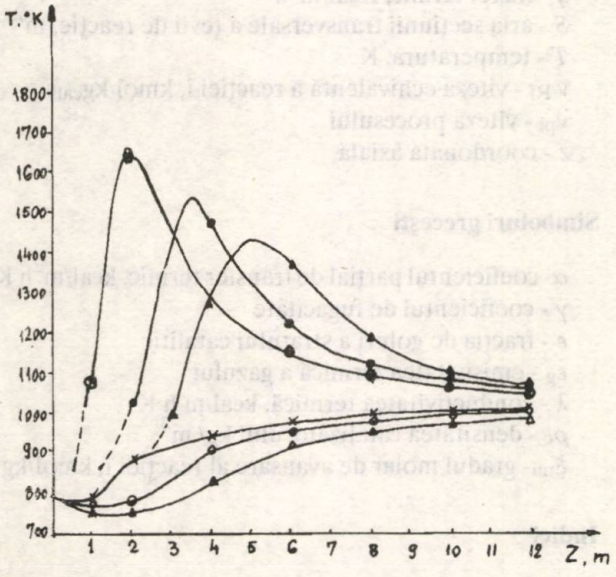


Fig. 4. Influenţa lungimii flăcării asupra profilului de temperatură:
Tam: Δ-L=6m; o-L=4m; x-L=2m
Tp,ext: ▲-L=6m; •-L=4m; Ø-L=2m.

Constantele de echilibru ale reacţiilor (1) şi (2) sînt [17]:

$$\lg K_{P1} = -9861,111/T - 11,870 - 2,0585E\text{-}3T + +0,1779E\text{-}6\,T^2 + 8,34321\,\lg T \quad (30)$$

$$\lg K_{P2} = 2217,180/T - 3,27467 + 0,3524E\text{–}3T - -0,0507E\text{–}6T^2 + 0,2969\,\lg T \quad (31)$$

Viscozitatea şi conductivitatea termică ale gazelor şi ale amestecului de gaze au fost calculate cu relaţiile uzuale [14].

Entalpiile de reacţie la temperatura T se calculează conform legii lui K i r c h h o f f [14]:

$$\Delta H_i = \Delta H_{i,T_o} + \int_{T_o}^{T} \sum_{j=1}^{s} \nu_{ij} c_{pj}\, dt \qquad i = 1,\ n \quad (32)$$

Interpretarea rezultatelor

În lucrare s-a urmărit influenţa transferului termic şi a eficacităţii catalizatorului asupra profilului temperaturii amestecului de reacţie, asupra temperaturii peretelui exterior al ţevii şi asupra fracţiei molare a metanului în lungul reactorului.

Dintre mărimile care intervin în transferul termic s-a studiat influenţa lungimii flăcării asupra temperaturii amestecului de reacţie şi asupra temperaturii peretelui exterior al ţevii. S-a urmărit influenţa acestui parametru şi asupra profilului fracţiunii de CH_4 în lungul reactorului. În figura 4 se prezintă efectul asupra temperaturii amestecului de reacţie şi asupra temperaturii peretelui exterior al ţevii, iar în figura 5 se prezintă profilul fracţiunii de CH_4 în funcţie de acelaşi parametru.

Se constată că pe măsură ce lungimea flăcării creşte, temperatura amestecului de reacţie tinde spre valori mai mici. Maximul temperaturii peretelui exterior al ţevii scade odată cu alungirea flăcării; fracţia molară a amestecului de reacţie scade odată cu crşterea lungimii flăcării, conform figurii 5.

Eficacitatea catalizatorului este un parametru care influenţează mai puţin maximul temperaturii peretelui exterior al ţevii şi mai mult valorile la ieşirea din reactor. Acest parametru acţionează, însă, puternic asupra profilului temperaturii amestecului de reacţie (fig. 6) şi

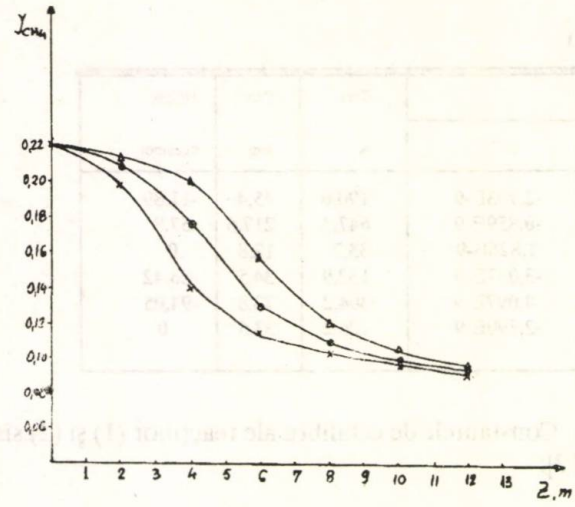


Fig. 5. Influenţa lungimii flăcării asupra fracţiunii de metan:
Δ-L=6m; o-L=4m; x-L=2m

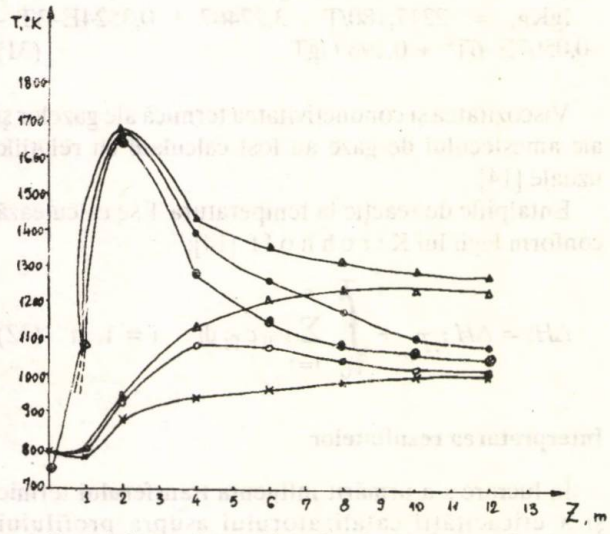


Fig. 6. Influenţa factorului de eficacitate asupra profilului de temperatură:
Tam: Δ- η=0,01; o-η=0,1; x-η=1
Tp,ext: ▲- η=0,01; ●-η=0,1; ⊖-η=1.

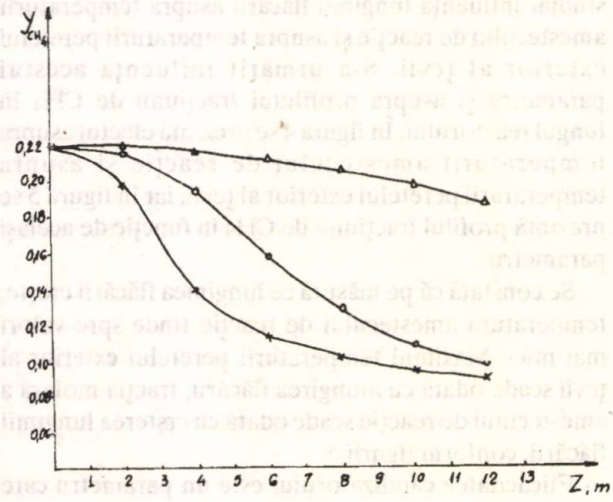


Fig. 7. Influenţa factorului de eficacitate asupra fracţiunii de metan:
Δ- η=0,01; o-η=0,1; x-η=1

asupra profilului fracţiunii metanului în lungul reactorului (fig. 7). Valorile folosite pentru eficacitatea catalizatorului au fost cele indicate în literatură [6,11] şi au fost considerate constante în lungul reactorului.

Concluzii

Simularea reactorului de reformare cu ajutorul unui model relativ simplu furnizează o serie de informaţii utile în ceea ce priveşte performanţele acestuia. Metoda poate fi folosită la analiza funcţionării unor instalaţii industriale în scopul reducerii consumului de energie.

Conducerea on-line cu calculatorul este legată de timpul de calcul şi de timpul de răspuns suficient de mare în raport cu timpul de staţionare în reactor, chiar în cazul unor modele mai simple decît cel prezentat aici.

Se constată că, pe lîngă, influenţa considerabilă a transferului termic, caracterul eterogen al procesului joacă un rol important, de care trebuie ţinut seama prin introducerea calculului profilului eficacităţii catalizatorului în lungul reactorului.

Trebuie menţionat că stabilirea unor parametrii cinetici este necesară pentru fiecare caz concret în parte, chiar dacă modelul cinetic poate fi acelaşi.

Notaţii

c_p - căldura specifică, kcal/kg K
D - diametrul reactorului, m
D_m - debitul masic, kg/s
ΔH_R - căldura de reacţie, kcal/mol
G - fluxul masic, kg/m^{2}s
K - coeficientul total de transfer termic, kcal/m^{2}h K
K_p - constanta de echilibru în raport cu presiunile parţiale
k - constanta de viteză a reacţiei chimice
P - presiunea, at
q - fluxul termic, Kcal/m^{2}h
S - aria secţiunii transversale a ţevii de reacţie, m^2
T - temperatura, K
v_{Ri} - viteza echivalentă a reacţiei i, kmol/kg$_{cat}$s
v_{pi} - viteza procesului
z - coordonata axială

Simboluri greceşti

α- coeficientul parţial de transfer termic, kcal/m^{2}h K
γ - coeficientul de fugacitate
ε - fracţia de goluri a stratului catalitic
ε_g - emisivitatea termică a gazului
λ - conductivitatea termică, kcal/m h K
ρ_c - densitatea catalizatorului kg/ m^3
ξ_{mi}- gradul molar de avansare al reacţiei i, kmol/kg

Indici

am - amestecul de reacţie
c - catalizator

e, ext - exteriorul ţevii de reacţie
g - gaz
i, int - pentru interiorul ţevii de reacţie
i - o specie chimică oarecare
m - debit masic
p - perete
r - radiaţie

Bibliografie

1. ***, Chem. Eng. News, 20 iun., 1988.
2. SPOITU, C.M. şi MUNTEAN, O., Al III-lea Simpozion naţional de ingineria proceselor chimice, 1983.
3. OVENSTON, A., şi WALLS, J.R., Chem. Eng. Sci., 37, 1982, p.1.
4. CALISTRU, Ç., LEONTE, C., SIMINICEANU, J., HAGIU, C. şi POPA, O., "Tehnologia îngrăşmintelor minerale", 1, Ed. Tehnică-Bucureşti, 1984.
5. KOPSEL, R. şi MEYER, B., Chem. Techn., 32, 1980, p.460.
6. DEKEN, J.C.D., DEVOS, E.F. şi FROMENT, G.F., "Steam Reforming of Natural Gas, Chemical reaction Engineering ACS - Symposium Series", 196, Boston, 1982.
7. SINGH C.P.P. şi SARAF, D.N., IEC-PDD, 20, 1981, p.425.
8. SINGH C.P.P. şi SARAF, D.N., IEC-PDD, 18, 1979, p.1.
9. SOLIMAN, M.A., EL NASHAIE, S.S.E.H., AL UBAID, A.S. şi ADRIS, A., Chem. Eng. Sci., 43, 1988, p.801.
10. NAMAGUCHI, T. şi KICUCHI, K., Chem. Eng. Sci., 43, 1988, p.2 295.
11. ROSTRUP-NIELSEN, J.R., Catalysis Sci. & Tech., 5. p.1.
12. ALLEN, D.W., GERHARD, E.R. şi LIKINS, M.R., IEC-PDD, 14, 1975, p.256.
13. HYMAN, M.H., Hydrocarbon Processing, 7, 1968, p.131.
14. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O., "Reactoare chimice", EDP, Bucureşti, 1983.
15. FROMENT, G.F. şi BISCHOFF, K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, New York, 1979.
16. HOTTEL, H.C. şi SARAFIM, A.F., "Radiative Transfer", McGraw-Hill New York, 1967.
17. ROESLER, F.C., Chem. Eng. Sci., 22, 1967, p.1 325.
18. SELCUK, N., SIDDALL, R.G. şi BEER, J.M., Chem. Eng. Sci., 30, 1975, p.871.
19. *** SSP Manual
20. STERNBERG, S. şi DANEŞ, F., "Termodinamică chimică şi aplicată", Ed. Academiei, Bucureşti, 1978.
21. REID, C.R., PRAUSNITZ, M.J. şi SHERWOOD, K.T., "The properties of Gases and Liquids", Ed. III, McGraw-Hill, New York, 1977.
22. FLOAREA, O. şi SMIGHELSCHI, O., "Calcule de operaţii şi utilaje din industria chimică", Ed. Tehnică-Bucureşti, 1966.

Intrat în redacţie: 19.VI.1990

recenzii

T.N.SUMAROKOVA: **Criometria**, Ed. Nauka, Alma-Ata, 1989, 208 p.

O problemă deosebit de complicată o constituie cercetarea naturii soluţiilor, aceasta, datorită multitudinii de echilibre şi de fenomene care decurg în soluţii. Metodele clasice de investigare a acestora, care duc la înţelegerea naturii soluţiilor, au la bază legea lui Raoult şi îşi păstrează importanţa lor şi acum, deoarece permit să se evalueze modificările macroscopice care se produc în soluţii, direct şi cantitativ.

Una dintre metodele cele mai eficace de cercetare a soluţiilor este criometria. În ultimele decenii, în mai multe publicaţii a fost dezvoltată teoria criometriei, aplicaţiile acesteia, precum şi desăvîrşirea tehnicii de măsurare.

Această carte are drept scop generalizarea datelor de literatură şi demonstrarea posibilităţilor criometriei pentru obţinerea de informaţii asupra fenomenelor şi proceselor care au loc în soluţii. Sînt expuse bazele teoretice ale criometriei şi domeniile de aplicare a acesteia la temperaturi joase şi înalte. O atenţie deosebită s-a dat metodelor criometrice de cercetare a reacţiilor de formare a complecşilor, reacţii care decurg în medii neapoase, apoase, săruri apoase şi săruri topite, precum şi calculului constantelor de echilibru. Lucrarea cuprinde patru capitole, la sfîrşitul fiecărui capitol, fiind enumerate trimiterile la literatură.

Primul capitol reaminteşte noţiunile de bază şi legile prin care se exprimă comportarea unui sistem eterogen şi care vor fi utilizate ulterior de autor. În primul rînd, se arată că la baza criometriei stă dependenţa care caracterizează echilibrul termodinamic al unui sistem eterogen fază lichidă-fază solidă, de compoziţie, temperatură şi presiune. Astfel se definesc funcţia lui Gibbs şi potenţialul chimic, regula lui Gibbs referitoare la faze, ecuaţia Clausius-Clapeyron, legea soluţiilor ideale, presiunea osmotică şi legea lui Raoult.

Capitolul al doilea conţine în primul rînd o scurtă istorie a dezvoltării criometriei, urmată de expunerea legilor de bază ale acesteia. Astfel, se discută ecuaţia lui Schröder şi aplicarea acesteia la sisteme reale. Apoi, se introduce noţiunea de "părţi ionice" în cadrul reprezentărilor model ale lui Teomkin. În continuare, se studiază scăderea temperaturii de îngheţare (sau topire) a electroliţilor şi ecuaţia lui Haase, precum şi abaterile de la ecuaţia lui Schröder.

Capitolul al treilea cuprinde o discuţie asupra solvenţilor utilizaţi în criometrie şi tabele cu valori ale constantelor sistemelor invariante, care pot fi utilizate drept solvenţi în criometrie. Urmează paragraful dedicat discutării principalelor surse de erori în măsurătorile criometrice şi în ultima parte a acestui capitol este descrisă aparatura şi metodica măsurătorilor criometrice în domeniul de temperatură de la -30 la +100°C.

Ultimul capitol, al patrulea, se referă la aplicaţiile criometriei. Astfel, se discută despre determinarea maselor moleculare, atomice şi ionice, determinarea constantei criometrice, a entalpiei şi a entropiei de topire, determinarea solubilităţii şi a purităţii substanţei. Într-un paragraf special se prezintă criometria ca o metodă fizico-chimică de analiză, clasificarea diagramelor de presiune-compoziţie, o metodă de determinare a compoziţiei complecşilor în sistemul binar A-B sub acţiunea unei a treia componente C şi criometria în săruri topite. Ultimul paragraf cuprinde determinarea constantelor de echilibru şi a concentraţiei de echilibru. Capitolul se încheie cu 91 trimiteri bibliografice.

Cercul larg de probleme care pot fi rezolvate cu ajutorul măsurătorilor criometrice, permite să se considere că, criometria, alături de metodele contemporane, de metodele fizice, ocupă şi va ocupa un loc de sine stătător.

Citind această carte, se observă că poate fi recomandată spre cunoaştere cercetătorilor ştiinţifici, doctoranzilor, studenţilor, celor al căror interes se situează în domeniul cunoaşterii naturii soluţiilor.

M. CRAIU

NICOLAE CALU
ION SANDU
MORLAYE BANGOURA
MIHAI CALU
ALEXANDRA IORDAN

Valorificarea componentelor principale ale şlamului roşu

II. Spectrele IR pe diverse faze din procesul de recuperare

C.Z.:669.712.1:535.33

The evolution of the chemical processes during the treatment of red slurry with sodium hydroxide reaction system were analysed by IR spectroscopy; the group frequencies of the main components, especially aluminium, titanium and iron oxides. The thus obtained data made possible the study of the acid-base process during the separation of Al(III), Ti(IV) and Fe(III) compounds from the red slurry.

При помощи ИК спектроскопии, между иными, прослеживалась эволюция химических процессов при обработке красного шлама едким натром. Так, разные пробы красного шлама и пробы, отобранные из реакционной системы красный шлам - едкий натр анализировались при помощи ИК спектроскопии, на основе групповых частот основных компонентов, особенно оксидов алюминия, титана и железа. Таким образом полученные данные дали возможность следить за процессами кислотаоснование при выделении соединений Al (III), Ti(IV) и Fe (III) из красного шлама.

Într-o lucrare anterioară s-a prezentat comportarea termică a şlamului roşu şi a sistemului şlam roşu – hidroxid de sodiu [1]. În continuare, se dau datele IR obţinute pe sistemul de reacţie şlam roşu – hidroxid de sodiu, în diferite etape ale recuperării componenţilor principali din şlamul roşu, un produs secundar din industria aluminei [2].

Partea experimentală

Produsele din sistemul de reacţie şlam roşu – hidroxid de sodiu, au fost caracterizate pe cale chimică şi apoi analizate prin spectroscopie în IR. La înregistrarea spectrelor IR s-au folosit probe pregătite ca dispersie solidă în bromură de potasiu, presată sub formă de pastilă. Spectrele au fost înregistrate în domeniul 200 - 4 000 cm^{-1}.

În paralel, s-au avut în vedere unele date IR de referinţă privind oxizii de Al(III), Ti(IV) şi Fe(III) [3].

S-a lucrat cu un spectrofotometru Perkin-Elmer.

Prof. dr. chim. NICOLAE CALU, dr. chim. ION SANDU, ing. MIHAI CALU şi chim. ALEXANDRA IORDAN, Institutul Politehnic Iaşi. Facultatea de Chimie.
Dr. chim. MORLAYE BANGOURA, Societatea de Producţie de Alumină "Friguia"-Guineea.

Rezultate şi discuţii

Analiza în IR a şlamului roşu şi a sistemului de reacţie şlam roşu – hidroxid de sodiu se bazează pe frecvenţele caracteristice ale componentelor lor principale, cum sînt:

- apa, sub diverse forme: higroscopică, zeolitică, de coordinaţie sau legată chimic sub forma grupărilor - OH din compuşii bazici şi amfoteri;
- compuşii cu Al(III): Al_2O_3, $Al_2O_3.nH_2O$, AlO_2^-, $[Al(OH)_4(OH_2)_2]^-$ şi $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$;
- compuşii cu Ti(IV): $TiO_2.TiO.nH_2O$ şi TiO_3^{2-};
- compuşii cu Fe(III,II): Fe_2O_3, $Fe_2O_3.nH_2O$, Fe_3O_4, FeO(OH) şi $Fe(OH)_3$;
- compuşii cu Si(IV): SiO_2, SiO_4^{4-}, silico-aluminaţii şi alţii.

Componentele principale ale şlamului roşu, prezente ca unele dintre formele menţionate, contribuie esenţial la alura spectrului IR al acestui produs (fig.1), fapt ce implică o analiză, în special, a următoarelor domenii de frecvenţă [3], din spectru:

1) 380-400, 500-720, 840-850, 3300-3480 cm^{-1} pentru Fe_2O_3, Fe_3O_4, β - FeO(OH) şi altele;

2) 450, 570-920, 970, 1020, 1070, 1440-1455, 3370-3530 cm^{-1} pentru Al_2O_3, AlO(OH), $Al(OH)_3$, AlO_2^-,

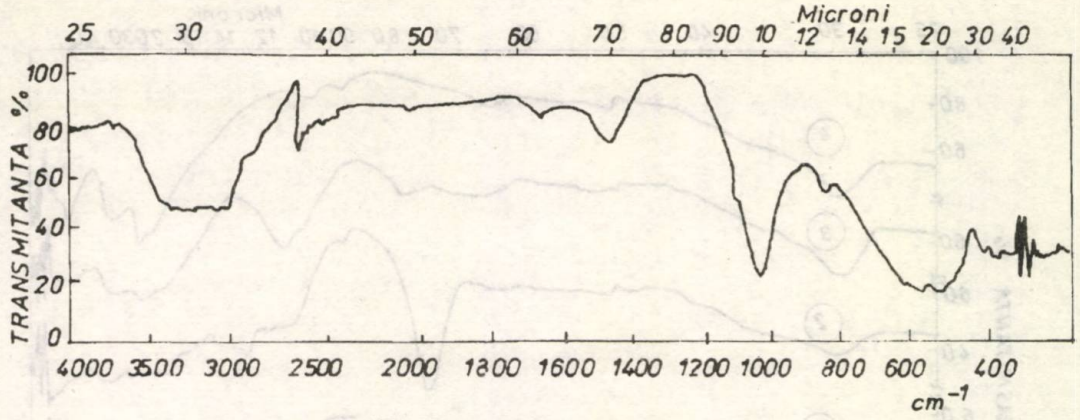


Fig. 1. Spectrul IR al şlamului roşu.

$[Al(OH)_4(OH_2)_2]^-$ şi altele;

3) 450, 500-530, 550-730, 650-720, 1400-1500 cm^{-1}, pentru TiO_2, TiO_3^{2-} şi altele;

4) 440-500, 690, 770-800, 950-1200 cm^{-1} pentru SiO_2, SiO_4^{4-}, silico-aluminaţi şi altele;

5) 620-630, 770-830, 850-970, 1450, 2800-3200, 3580 cm^{-1} pentru NaOH;

6) 300-600, 650-880, 1600-1630, 3200-3550, pentru apa de reţea şi de coordinaţie (coordinată).

La recuperarea componentelor principale din şlamul roşu, conform tehnologiei elaborate [1, 2], se desprind următoarele etape:

- dezagregare alcalină;
- separarea compuşilor cu Al(III);
- separarea compuşilor cu Ti(IV);
- separarea compuşilor cu Fe(III).

La analiza acestor procese şi caracterizarea produselor pe faze s-au folosit, printre altele, datele de spectroscopie în IR.

În procesul de dezagregare, şlamul roşu este trecut ca suspensie într-o soluţie de hidroxid de sodiu. Suspensia se evaporă şi se usucă la 120-150°C, apoi se calcinează la 450°C. În acest proces, numeroase componente al şlamului roşu, cum sînt cele cu Al(III),

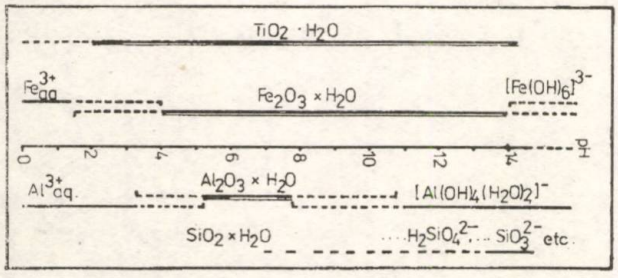


Fig. 2. Comportarea unor compuşi (cu corespondenţi în compoziţia şlamului roşu) în funcţie de pH-ul soluţiei:
——— precipitare completă; -------- în curs de dizolvare;
_____ dizolvare completă.

Ti(IV) şi altele (fig.2), trec în săruri corespunzătoare funcţiei lor acide.

Conversia la dezagregare a componentelor cu Al(III) şi Ti(IV) în aluminaţi şi, respectiv, titanaţi este reflectată în spectrul IR (fig.3), modificarea benzilor de absorbţie din domeniile 500-650, 800-1 050, 1 350-1 550 cm^{-1} şi altele. Dintre acestea, cea mai semnificativă este creşterea intensităţii benzilor de absorbţie din domeniul 1 350-1 550 cm^{-1}.

Datele IR arată că la tratarea şlamului roşu cu hidroxid de sodiu, procesele chimice menţionate încep din faza omogenizării şi uscării amestecului de reacţie şi se finalizează prin încălzire la circa 450°C.

Separarea compuşilor cu Al(III) din procesul de dezagregare se face prin reluarea acestuia cu apă sub agitare şi la cald. În acest fel, aluminatul de sodiu se dizolvă şi hidrolizează, trecînd în hidroxocomplecşi solubili, la *p*H = 12-14. Totodată, hidrolizează şi titanaţii, din oxidul hidratat rezultat rămîne în fază solidă.

În spectrul IR, extracţia aluminaţilor din produsul uscat la 450°C se evidenţiază prin micşorarea intensităţii sau dispariţia din reziduu a benzilor de absorbţie din domeniile 800-920, 1 350-1 550 cm^{-1} şi altele (fig.3,*3*).

Pentru separarea Ti(IV), reziduul de la îndepărtarea aluminaţilor se reia cu acid clorhidric. După filtrare, soluţia clorhidrică se fierbe şi apoi se diluează, cînd precipită dioxidul de titan hidratat. Extracţia compuşilor cu Ti(IV) se evidenţiază prin micşorarea intensităţii sau dispariţia din reziduu a benzilor de absorbţie din domeniile de frecvenţă 1 350-1 550 cm^{-1} şi altele (fig.3, *4*).

În reziduul de la separarea componentelor cu Ti(IV) se evidenţiază benzile de absorbţie din domeniul 520-610 cm^{-1} şi altele specifice oxidului feric.

Concluzii

Cu toată complexitatea spectrului, datele IR aduc informaţii în procesul de recuperare prin:

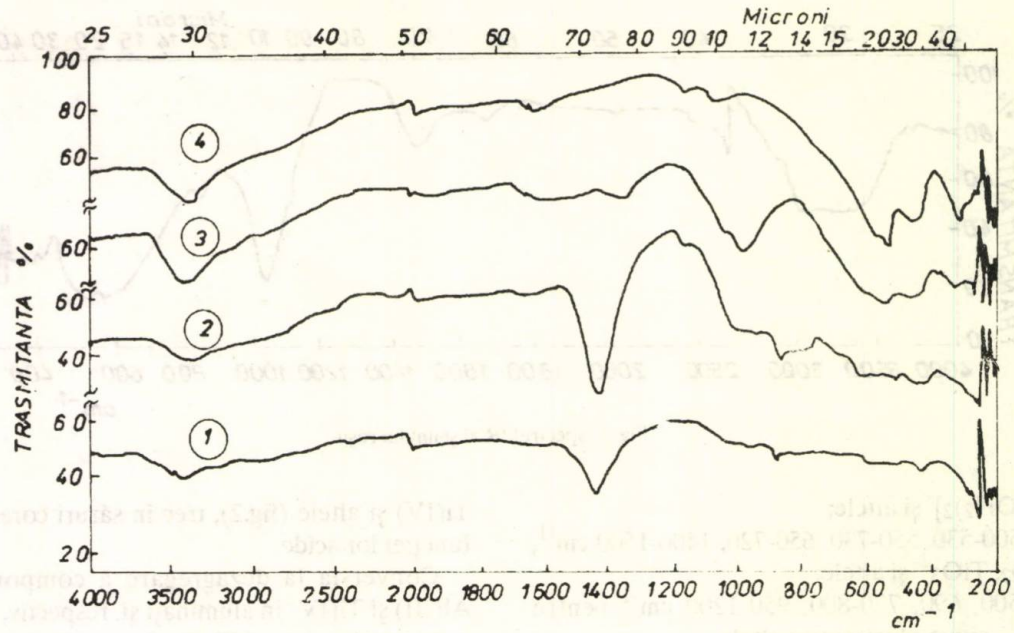


Fig. 3. Spectrele IR înregistrate pe diferite faze din tehnologia de recuperare a componentelor principale ale şlamului roşu:
1 –după uscare la 120-150°C;2 – după calcinare la 450°C;3 – reziduu de la separarea Al(III);4 – reziduu de la separarea Ti(IV).

- urmărirea dezagregării şlamului roşu pe baza creşterii intensităţii benzilor de absorbţie din domeniile 800-920, 1350- 1 550 cm^{-1} şi 980, 1 350-1 550 cm^{-1}, caracteristice aluminaţilor şi, respectiv, titanaţilor;

- urmărirea extracţiei selective a compuşilor cu Al(III) şi Ti(IV) din şlamul roşu, prin micşorarea intensităţii sau dispariţia benzilor menţionate;

- evidenţierea în reziduu a oxidului feric pe baza benzilor de absorbţie din domeniile 450-480 şi 520-610 cm^{-1}.

Bibliografie

1. CALU, N., BANGOURA, M., SANDU, I. şi CALU, M., Rev.Chim., (Bucureşti), 39, nr.4, 1988, p.340.
2. CALU, N., SANDU, I., BANGOURA, M. şi CALU, M., Brevet RO. nr.91333, 1986.
3. NYQUIST, R.A. şi KAGEL, R O., "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press, New York - Londra, 1971.
4. BANGOURA, M., Teză de doctorat, Institutul Politehnic-Iaşi, 1984.
5. BAYER, G., Brevet R.F.G., 2063028, 1972.
6. PONOMAROV, V.D., Tvetnaja Metalurghija, nr.2, 1969, p.76.
7. ***Brevete R.F.G., nr.52560, 1971, 2653762, 1980, 3045248, 1981.
8. ***Brevete RO nr.60167, 1977, 67417, 1979, 67418, 1979, 67675, 1979, 76410, 1980, 76702, 1982, 76876, 1982.
9. ***Brevete Ungaria, nr.61876, 1977, 63836, 1972, 64744, 1979.
10. ***Brevete Franţa, nr.2174272, 1973, 2470166, 1981.

Intrat în redacţie: 21. XII. 1988.

LUMINIŢA VLĂDESCU
ADRIANA GHEORGHE

Folosirea răşinilor schimbătoare de ioni macroporoase în procesul de recuperare a catalazei din reziduuri de micelii

C.Z.:66.097.3:661.183.12

The experimental results regarding the obtaining of a proteic fraction rich in catalase, recovered from micelle residues from G. penicillin manufacturing are presented. This first purification stage of the demineralizing of the raw solution by ion exchange methods, using ion exchanging macroporous resins.

Описаны экспериментальные результаты по получению протеиновой фракции богатой каталазой, рекуперированной из отходов мицеллиев при производстве пенициллина G. Первый этап очистки состоял в деминерализации сырого раствора при помощи ионообменных процессов с использованием макропористых ионообменных смол.

În scopul valorificării reziduurilor de micelii de la fabricarea penicilinei G, s-a elaborat un procedeu de obţinere din acestea a unei fracţiuni proteice bogate în catalază [1].

Pentru a realiza o purificare a fracţiunii proteice, s-a propus folosirea răşinilor schimbătoare de ioni [1–3].

Rezultatele unui studiu comparativ au arătat că cele mai eficiente s-au dovedit a fi răşinile schimbătoare de ioni slab acide şi slab bazice cu structură macroporoasă [3]. Ele conţin în interior goluri de dimensiuni mult mai mari decît schimbătorii de ioni obişnuiţi, fiind accesibile moleculelor cu dimensiuni mari.

În urma contactului soluţiei brute, obţinute din reziduurile de micelii, cu astfel de schimbători de ioni, se realizează separarea catalazei cu M=200000, atît de cationii şi de anionii anorganici, cît şi de compuşii organici neutri sau purtători de sarcină electrică cu mase molare pînă la 6000.

În această lucrare, sînt prezentate rezultatele la care a condus folosirea răşinilor schimbătoare de ioni macroporoase pentru purificarea soluţiei brute obţinute din reziduuri de micelii, în scopul recuperării unei fracţiuni proteice bogate în catalază, cu activitate enzimatică mare şi conţinut mineral scăzut.

Partea experimentală

Au fost folosite următoarele:

- răşină schimbătoare de cationi slab acidă, macroporoasă Vionit CC-21;
- răşină schimbătoare de anioni slab bazică macroporoasă Vionit AT-14;
- soluţie de HCl 4M;
- soluţie de NaOH 4%;
- soluţie de $KMnO_4$ 0,1N cu factor cunoscut;
- soluţie de H_2SO_4 20%;
- soluţie de H_2O_2 0,1N cu factor cunoscut;
- reactiv Folin-Ciocîlteu [4];
- reactiv alcalin de cupru [4];
- spectometru SPEKOL Karl Zeiss Jena;
- agitator mecanic.

Soluţiile şi solidele care conţineau catalază au fost caracterizate prin măsurarea activităţii enzimatice (A.E.) [5] şi a conţinututlui de proteină (C.P.) [4]. Produsele aflate în stare solidă au fost caracterizate şi prin activitate specifică (A.S.).

Conf. dr. chim. LUMINIŢA VLĂDESCU, Chim. ADRIANA GHEORGHE, Universitatea Bucureşti, Facultatea de Chimie.

Experienţele de schimb ionic s-au realizat atît folosind baterii de două coloane de 10x1 cm umplute cu anionit şi, respectiv cu cationit, cît şi prin agitarea mecanică timp de o oră a suspensiei de răşini în soluţie brută [3].

Purificarea şi activarea răşinilor umflate în apă s-a făcut cu HCl 4M, după care au fost spălate cu apă distilată pînă la reacţie negativă pentru ionii Cl^-. Răşina schimbătoare de anioni a fost trecută în forma ionică HO^- cu ajutorul unei soluţii de NaOH 4% şi, apoi, a fost spălată cu apă distilată pînă cînd *p*H-ul soluţiei efluent a devenit egal cu al apei distilate.

S-a lucrat cu două soluţii brute recuperate din reziduuri de micelii de la fabricarea penicilinei G, după ce au fost centrifugate şi separate prin decantare de reziduul solid [1]. Ele au prezentat caracteristici asemănătoare (A.E. 34μM/cm^3/min soluţia *A* şi, respectiv, 43,2μM/cm^3/min soluţia *B*; C.P. 0,0140g/cm^3 soluţia *A* şi, respectiv, 0,0163g/cm^3 soluţia *B*; 80% constituenţi anorganici şi 20% compuşi organici).

Rezultate şi discuţii

În cadrul experienţelor efectuate cu soluţia brută centrifugată şi cu răşini schimbătoare de ioni macroporoase, atît în lucrul cu baterii de coloane, cît şi prin tehnica agitării, s-a procedat în modul descris în lucrare [3].

Rezultatele experienţelor de schimb ionic în baterii de coloane.

Metoda de purificare în coloană s-a aplicat conform schemei din figura 1 pe 30 cm^3 soluţie brută centrifigurată *A*. Cei 28 cm^3 de efluent colectaţi la capătul coloanei cu Vionit AS-14 (HO^-) au prezentat A.E. de 180μM/cm^3/min şi C.P. de 0,00435g/cm^3. Această soluţie a fost trecută printr-o coloană cu cationit Vionit CC-21 (H^+), de la care s-au colectat 28 cm^3 soluţie efluent cu A.E. de 259μM/cm^3/min şi C.P. de 0,00278g/cm^3, conţinutul mineral fiind de 0,1%.

Soluţia obţinută a fost supusă precipitării cu acetonă în proporţie de 1:1 şi centrifugată la -10°C. S-au obţinut, astfel, 0,0074g de reziduu alb-verzui(catalaza).

Coloanele cu răşini schimbătoare de ioni au fost spălate cu fracţiuni de cîte 50 cm^3 apă distilată.

De la coloana cu anionit, prima soluţie efluent cu A.E. de 200μM/cm^3/min şi C.P. de 0,00136g/cm^3 a fost trecută prin coloana cu cationit, iar cea de-a doua soluţie efluent cu A.E. 18,8μM/cm^3/min şi C.P. 0,0042 g/cm^3 s-a folosit ca apă de spălare a coloanei cu cationit.

Primele două fracţiuni de cîte 50 cm^3 efluent de la coloana cu cationit au prezentat: A.E. 170μM/cm^3/min şi C.P. 0,00048 g/cm^3, respectiv, A. E. 26μM/cm^3/min şi C.P. 0,0001 g/cm^3; după precipitare cu acetonă şi centrifugare au dus la 0,0010 g şi, respectiv, 0,0005 g de reziduu alb-verzui. A treia fracţiune efluent de la coloana cu cationit cu activitate enzimatică şi conţinut proteic mici (A.E. 4,4μM/cm^3/min, C.P. 0,0001 g/cm^3) s-a folosit ca apă de spălare a coloanei cu cationit, în ciclul următor de purificare.

Deci, prin procedeul de purificare cu răşini schimbătoare de ioni macroporoase în coloane, din 30 cm^3 soluţie brută centrifugată cu A.E. 34 μM/cm^3/min, C.P. 0,014 g/cm^3 şi conţinut mineral de 80%, s-au obţinut 0,0089 g de reziduu alb-verzui care conţine catalaza purificată.

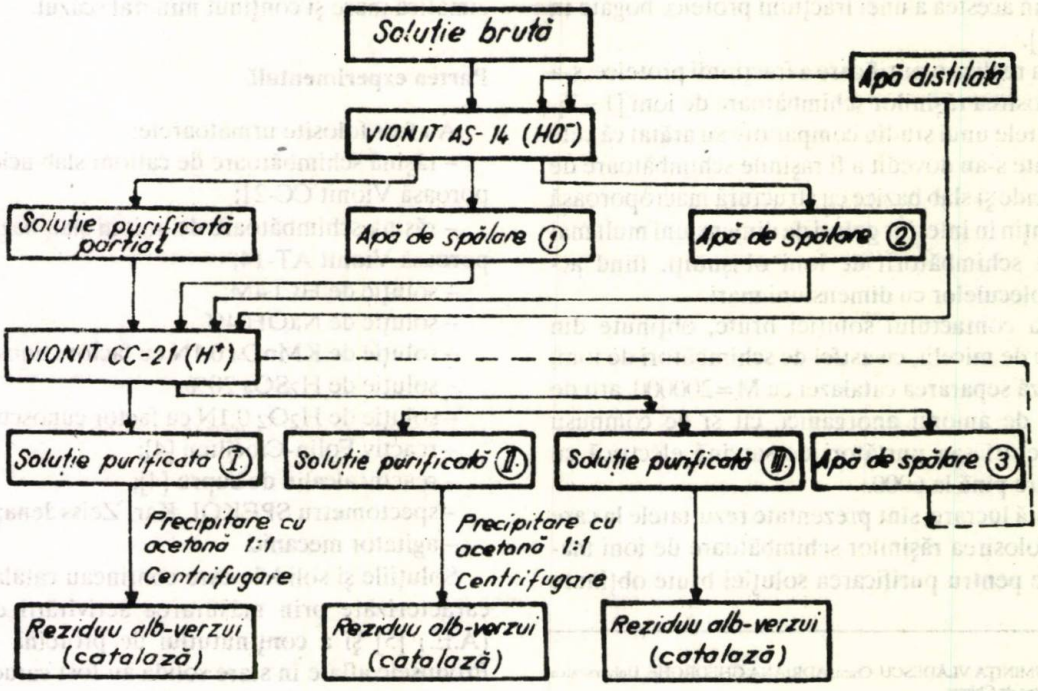


Fig. 1. Schema de lucru pentru metoda care foloseşte baterii de coloane cu răşini schimbătoare de ioni.

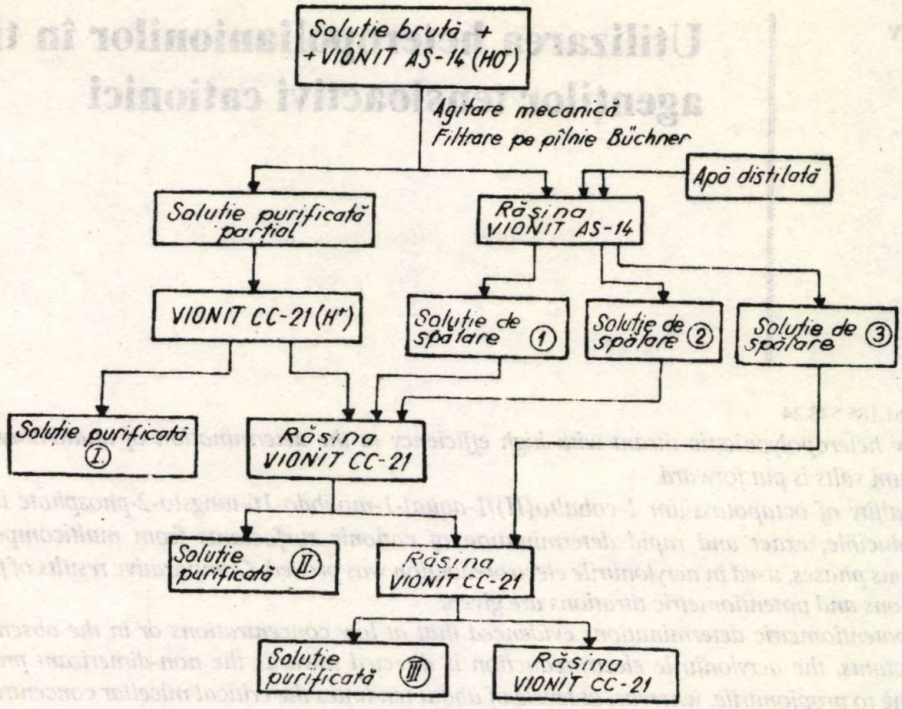


Fig. 2. Schema de lucru pentru metoda prin agitare.

Rezultatele experienţelor de schimb ionic efectuate prin tehnica agitării.

În cazul tehnicii prin agitare s-au folosit două şarje de soluţie brută cu caracteristici diferite (*A* şi *B*) şi s-a procedat în modul prezentat schematic în figura 2.

În primul caz, 30 cm^3 soluţie brută centrifugată (*A*) s-au pus în contact cu 10 cm^3 răşină Vionit AS-14 (HO^-) într-un pahar Berzelius şi s-au agitat mecanic timp de 30 min.

Soluţia separată de anionit prin filtrare a prezentat următoarele caracteristici: A.E. 165μM/cm^3/min şi C.P. 0,00423 g/cm^3. Ea a fost pusă în contact cu 10 cm^3 cationit slab acid macroporos Vionit CC-21(H^+) şi amestecul s-a agitat mecanic timp de 30 min.

Soluţia separată de cationit a prezentat A.E. 235μM/cm^3/min, C.P. 0,00236 g/cm^3 şi un conţinut mineral de 0,24%.

Fiecare răşină a fost spălată pe pîlnia Büchner cu cîte 50 cm^3 apă distilată adăugaţi în porţiuni mici. Soluţiile au prezentat activitate enzimatică superioară soluţiei brute şi anume: 126μM/cm^3/min şi, respectiv, 197μM/cm^3/min, în timp ce conţinutul mineral a scăzut pînă la 0,06%.

Soluţia obţinută după spălarea anionitului a fost folosită ca apă de spălare a cationitului.

Într-un alt experiment s-au supus procedeului agitării 500cm^3 soluţie brută centrifugată (*B*). S-au folosit cîte 300 g Vionit AS-14 (HO^-) şi Vionit CC-21(H^+).

În final s-au obţinut 0,7625 g reziduu cu activitate specifică de 13μM/mg/min şi conţinut mineral de 10,3%.

Concluzii

Reziduurile de micelii de la fabricarea penicilinei G pot fi valorificate prin separarea unei fracţiuni proteice bogate în catalază.

Produsul recuperat prezintă caracteristici superioare dacă soluţia brută este supusă unui procedeu de purificare, folosind răşini schimbătoare de ioni.

Cele mai eficiente s-au dovedit a fi răşinile schimbătoare de ioni slab bazice şi slab acide cu structură macroporoasă.

Purificarea se poate realiza prin două tehnici: trecînd soluţia brută prin baterii de coloane umplute cu schimbători de ioni sau prin agitarea mecanică a acesteia cu răşini schimbătoare de ioni.

Catalaza obţinută după purificarea soluţiei brute prin schimb ionic a prezentat caracteristici enzimatice superioare faţă de produsul recuperat direct din soluţia brută, precum şi un conţinut mineral de 2-10%, faţă de 80% în absenţa etapei de schimb ionic.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, T., FĂRĂIANU, C., POPA, E., RĂDULESCU, S., VLĂDESCU, L., CIUCU, A., şi IONESCU, S., Brevet RO. 92899, 1987.
2. CONSTANTINESCU, T., FĂRĂIANU, C., POPA, E., RĂDULESCU, S., VLĂDESCU, L., CIUCU, A., şi IONESCU, S., Rev. Chim. (Bucureşti). 42, nr.1-3, 1991, p.38
3. VLĂDESCU, L. şi CĂPITĂNESCU, Ş., Rev.Chim (Bucureşti). 42, nr.6-7, 1991.
4. MITRICĂ-KONDI, N., "Laboratorul clinic. Biochimie", Ed. Medicală, Bucureşti, 1981, p. 178.
5. MITRICĂ-KONDI, N., "Laboratorul clinic. Biochimie", Ed. Medicală, Bucureşti, 1981, p. 284.

Intrat în redacţie: 17.III. 1990.

DAN ANDREI LÖWY
ADRIAN PĂTRUŢ

Utilizarea heteropolianionilor în titrimetria agenţilor tensioactivi cationici

C.Z.:661.185:543.24

A new heteropolyanionic titrant with high efficiency in the determination of quaternary ammonium salts is put forward.

The utility of octapotassium 1-cobalto(II)/1-aqua/-1-molibdo-16-tungsto-2-phosphate in the reproducible, exact and rapid determination of cationic surfactants from multicomponent aqueous phases, used in acrylonitrile electroreduction was proved. Comparative results of phase titrations and potentiometric titrations are given.

The potentiometric determinations evidenced that at low concentrations or in the absence of surfactants, the acrylonitrile electroreduction is directed towards the non-dimerizant process, leading to propionitrile, whereas, at levels of about ten times the critical micellar concentration, the electrohidrodimerization occurs, resulting in adiponitrile.

Предлагается новое титрующее вещество из класса гетерополианионов, являющееся особо эффективным при количественном определении четвертичных аммониевых солей. Сказалось, что 1-кобальто (II) / 1-аква / -1-молибдо - 16 - вольфрамо - 2 фосфат октакалия полезен для воспроизводимого, точного и быстрого определения катионных тенсиоактивных средств в многокомпонентых водных фазах, образующихся в процессе электровосстановления акрилонитрила. Даются сравнительные результаты бифазных и потенциометрических титрований. Потенциометрические опрделения показывают, что при низких концентрациях или в отсутствие ПАВ электровосстановление акрилонитрила приводит премушественно к пропионитрилу, в то время как при концентрациях превышающих критическую мицеллярную концентрацию примерно в 10 раз имеет место электрогидроимеризация до адипонитрила.

Determinarea agenţilor tensioactivi ionici se efectuează în mod curent prin metode titrimetrice, punctul de echivalenţă fiind detectat, fie cu ajutorul unor indicatori, în cadrul metodelor de titrare bifazică [1–4], care continuă să fie adoptate ca metode standard [5], fie cu senzori electrochimici ion-selectivi, în cadrul metodelor potenţiometrice [6–9]. Metodele potenţiometrice elimină multe inconveniente ale titrărilor bifazice, ca: necesitatea efectuării unor probe martor, interferenţe din partea componentelor probei, dificultatea analizării unor probe colorate sau tulburi [10], respectiv erori subiective ce intervin în aprecierea virajului.

Titrantul folosit la dozarea agenţilor tensioactivi cationici este, de obicei, o soluţie standard de tensidă anionică. Totuşi, în cazul unor probe de complexitate ridicată, se impune înlocuirea tensidei anionice cu soluţii standard de anioni voluminoşi, capabili să formeze cu compusul amfipatic de determinat o sare cu produs de solubilitate foarte scăzut.

Din seria titranţilor care s-au impus în uzul analitic se menţionează tetrafenilboratul de sodiu [11–15] şi derivaţii acestuia [16], de exemplu: tetra(meta-clorfenil)boratul de sodiu [17], dodecilsulfatul de sodiu [4,5,18,19] ş.a.

Pentru depăşirea dificultăţilor deosebite ale dozării sărurilor cuaternare de amoniu din fazele apoase multicomponente provenite din procesul de electroreducere a acrilonitrilului [20–23], în această lucrare se propune un titrant nou, deosebit de eficace, din clasa heteropolianionilor: 1-cobalto(II)-1-aqua-1-molibdo-16-wolframo-2-fosfat de octapotasiu.

Pînă în prezent, heteropolianionii (HPA), carac-

Chim. DAN ANDREI LÖWY, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică, Colectiv de Cercetare, Cluj-Napoca.
Dr. chim. ADRIANA PĂTRUŢ, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

terizaţi prin simetrie înaltă, coeziune, stabilitate termică şi chimică ridicată a edificiului structural, respectiv prin masă moleculară mare, au fost folosiţi cu succes în analiza chimică cantitativă, la dozarea unor elemente şi compuşi, separaţi sau în amestec [24].

Heteropolianionul utilizat prezintă capacitatea de a precipita ionii cuaternari de amoniu din medii apoase tampon de fosfaţi, proprietate care stă la baza utilizării sale ca titrant anionic, care permite determinarea agenţilor tensioactivi cationici. Această determinare poate fi aplicată cu succes la dozarea agenţilor tensioactivi cationici utilizaţi în electroreducerea acrilonitrilului, avînd în vedere faptul că nu este deranjată de prezenţa unor compuşi organici, ca acrilonitril, propionitril etc. şi nici de prezenţa unor agenţi tensioactivi anionici, de exemplu carboxilaţii, care pot rezulta în urma hidrolizei unor oligomeri ai acrilonitrilului.

Partea experimentală

Reactivi

Agentul tensioactiv cationic de determinat a fost clorura de alchiltrimetilamoniu (ATA^+Cl^-) de puritate tehnică, produs indigen. Masa sa moleculară medie este egală cu 275,5 şi conţine o catenă alchil formată din 60% C_{12} şi 40% C_{14}.

Pentru calibrarea electrodului surfactant-selectiv, produsul tehnic a fost purificat prin recristalizare din acetonă şi refluxare cu eter.

Reactivii utilizaţi pentru obţinerea compusului activ al electrodului au fost:

- tetrafenilboratul de sodiu (TFB^-Na^+), p.a., *Serva*;
- ATA^+Cl^- purificat, indigen.

S-au utilizat urătorii titranţi anionici:

- dodecilsulfatul de sodiu (DS^-Na^+), p.a., *Serva*;
- TFB^-Na^+, p.a., *Serva*;
- 1-cobalto(II)-1-aqua-1-molibdo-16-wolframo-2-fosfat de octapotasiu: $K_8[P_2Co^{II}MoW_{16}O_{61}(H_2O)].19H_2O$, prescurtat $K_8[HPA].19H_2O$ p.a., obţinut după un mod de lucru original [25,26]:

Se dizolvă 24 g $K_{10}[P_2MoW_{16}O_{61}].19H_2O$, preparat după metoda descrisă în literatură [27], în 500 ml apă, în prealabil acidulată la *p*H~4 cu HCl 6*n*. Soluţia obţinută se încălzeşte la 60-70°C, după care i se adaugă, în picături şi sub agitare continuă, o soluţie de 1,2 g $CoCl_2.6H_2O$ în 25 ml apă. După răcire, se separă cristale de culoare roz, care se filtrează după 48-72 h şi se recristalizează din apă caldă, acidulată la pH~4.

Compusul rezultat: $K_8[P_2Co^{II}MoW_{16}O_{61}(H_2O)].19H_2O$, cu masa moleculară 4807,50 (din care masa anionului 4152,40) se prezintă sub formă de cristale roz, stabile în domeniul de *p*H = 2,8 - 8,0, la temperaturi pînă la 200°C şi suficient de solubile în apă pentru a obţine concentraţii peste 10^{-2} M.

Pentru efectuarea unor titrări comparative cu cei trei titranţi s-a ales un agent tensioactiv cationic unitar: bromura de hexadeciltrimetilamoniu, avînd puritatea 98%, *Fluka*.

Indicatorii utilizaţi în cazul titrărilor bifazice au fost bromura de dimidiu şi albastrul de disulfin VN, de provenienţă *Merck-Schuchardt*.

Aparatură

S-a utilizat un electrod membrană lichidă-selectiv la agentul tensioactiv cationic ATA^+, similar din punct de vedere constructiv cu electrodul propus pentru prima dată de R u z i c k a şi T j e l l [28]. Substanţa activă a electrodului a fost tetrafenilboratul de ATA^+ (ATA^+TFB^-), introdus în rezervorul electrodului sub formă de soluţie 10^{-2} M în 1,2-diclorbenzen. Funcţionarea electrodului se bazează pe repartiţia cationului tensioactiv între cele două faze nemiscibile: faza organică din care se constituie membrana lichidă şi faza apoasă în care se cufundă electrodul.

Electrodul descris a fost elaborat de O n i c i u şi colab. [20,21] pentru dozarea agenţilor tensioactivi cationici din fazele apoase provenite de la electroreducerea acrilonitrilului [22,23].

Ca electrod de referinţă s-a utilizat un ECS, model RA, produs de Institutul de Chimie Cluj-Napoca. Măsurătorile de f.e.m. s-au efectuat cu ajutorul unui pH-metru digital *Radelkis* OP-208. Soluţiile au fost agitate magnetic.

Metode

Titrările bifazice s-au efectuat conform modului de lucru recomandat în literatură [29–32], în prezenţa amestecului de indicatori bromură de dimidiu şi albastru de disulfin VN.

Etalonarea electrodului surfactant-selectiv s-a efectuat în regim termostatat, la temperatura de 25°C, conform metodologiei descrise în lucrările [10,20].

S-au utilizat titranţi cu următoarele concentraţii:

- DS^-Na^+ $4{,}9934 \times 10^{-3}$ M;
- TFB^-Na^+ $5{,}2245 \times 10^{-3}$ M;
- $K_8[HPA].19H_2O$ $5{,}0504 \times 10^{-4}$ M.

Titrările s-au efectuat pe soluţii ATA^+Cl^- şi bromură de hexadeciltrimetilamoniu, în domeniul de concentraţie $1 - 8 \times 10^{-3}$ M.

Rezultate şi discuţii

Funcţia de electrod

Etalonarea electrodului ion-selectiv în vederea utilizării la determinarea ATA^+Cl^- din fazele apoase provenite de la electroreducerea acrilonitrilului s-a efectuat cu ajutorul a două serii de soluţii standard de ATA^+Cl^- în apă distilată, respectiv în tampon de fosfaţi de sodiu cu tăria ionică egală cu 1,14 şi *p*H neutru (7,0 ±0,1).

Rezultatele sînt prezentate în figura 1. Se observă un domeniu liniar al curbei de calibrare în domeniul de concentraţie cuprins între 2×10^{-5} - 10^{-2} M ATA^+Cl^-. Panta curbei se apropie de valoarea nernstiană: 55 mV/

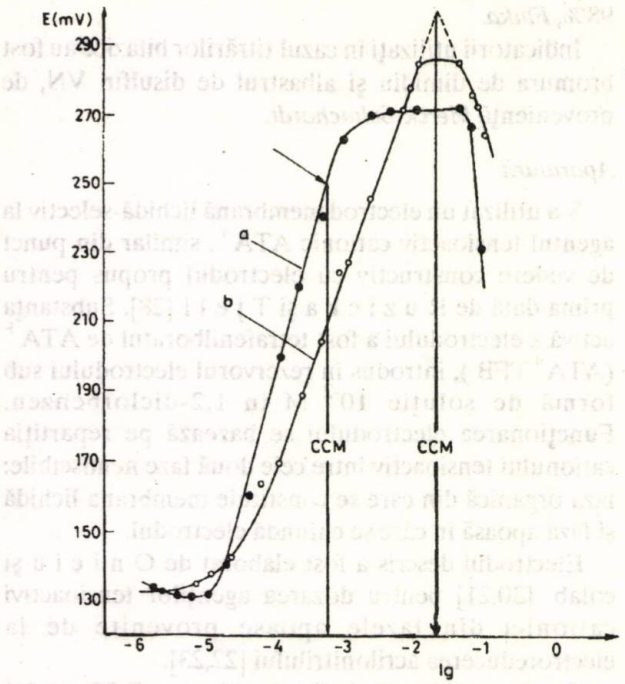


Fig. 1. Etalonarea electrodului membrană lichidă surfactant - selectiv:

a - în mediu de apă distilată; b - în mediu de tampon de fosfaţi; CCM - concentraţia critică micelară.

decadă de concentraţie. Limita de detecţie se situează la concentraţii de ordinul 10^{-6} M ATA^+Cl^-.

Întrucît, agentul tensioactiv nu este un produs unitar, nu există o valoare bine definită a concentraţiei critice micelare. Acest lucru se reflectă şi în alura curbei de calibrare, care prezintă un platou în zona micelară.

Concentraţia critică micelară a ATA^+Cl^-, estimată din datele obţinute este de ordinul 3,5 x 10^{-3} - 10^{-2} M [20,21], în cazul soluţiilor apoase, cu valori mai scăzute, 8 x 10^{-4} M, în prezenţa fosfaţilor de sodiu [23].

Titrări bifazice şi potenţiometrice comparative

În scopul verificării titrantului heteropolianionic propus, s-au efectuat titrări bifazice şi potenţiometrice comparative cu DS^-Na^+, TFB^-Na^+ şi $HPA^{-8}8K^+$ pe probe de cîte 10 ml dintr-o soluţie 5,000 x 10^{-3} M a unui agent tensioactiv unitar: bromura de hexadeciltrimetilamoniu.

Procesul chimic care stă la baza utilizării ca titrant a $K_8/HPA/.19H_2O$ constă în înlocuirea de către ionul cuaternar de amoniu a cationilor exteriori iniţiali [33]. Astfel, reacţia cu clorura de alchiltrimetilamoniu poate fi redată:

$$8[(CH_3)_3RN]Cl + K_8[P\,2Co^{II}MoW_{16}O_{61}(H_2O)].19H_2O \longrightarrow [(CH_3)_3RN]_8[P\,2Co^{II}MoW_{16}O_{61}(H_2O)].(19\text{-}m)H_2O + 8KCl + mH_2O$$

sau, dacă se ţine cont doar de speciile ionice implicate în proces:

$$8[(CH_3)_3RN]^+ [P\,2Co^{II}MoW_{16}O_{61}(H_2O)]^{8-} + (19\text{-}m)H_2O \longrightarrow [(CH_3)_3RN]_8[P\,2Co^{II}MoW_{16}O_{61}(H_2O)].(19\text{-}m)H_2O$$

unde: R este C_nH_{2n+1}, cu n=16, în cazul clorurii de hexadeciltrimetilamoniu, respectiv, n=12-14, în cazul produsului tehnic ATA^+Cl^-.

Rezultatele obţinute în titrările comparative sînt prezentate în tabelul 1. Se observă un comportament excelent al HPA^{8-}, comparabil cu al titranţilor consacraţi în practica analitică: DS^-Na^+ şi TFB^-Na^+, atît în varianta decelării punctului de echivalenţă cu indicatori colorimetrici, cît şi în varianta cu EMIS. Eroarea relativă a mediei unui număr de cîte cinci determinări este cea mai scăzută în cazul utilizării noului titrant heteropolianionic: +0,65%, în cazul indicatorilor de culoare, respectiv, -0,12 %, în cazul electrodului membrană lichidă surfactant-selectiv.

În general metodele cu indicatori micşti dau rezultate uşor mărite cu erori relative situate sub 3%, datorită dificultăţilor de apreciere a nuanţei virajului: culoarea fazei organice (cloroform) variază de la bleu deschis la roz pal, în timp ce culoarea fazei apoase se menţine albă-rozacee, opalescenţa sa iniţială scăzînd în

Tabelul 1

TITRĂRI BIFAZICE ŞI POTENŢIOMETRICE COMPARATIVE ALE UNOR PROBE DE CÎTE 10 ML SOLUŢIE APOASĂ DE BROMURĂ DE HEXADECILTRIMETILAMONIU (1,8202g/l)

Nr. crt.	Detectarea punctului de echivalenţă	Titrare cu DS^-Na^+ (4,9934 x 10^{-3} M)				Titrare cu TFB^-Na^+ (5,2245 x 10^{-3} M)				Titrare cu $HPA^{8-}8K^+$ (5,0504 x 10^{-4} M)			
		Ve, ml	c, g/l	$\bar{c}$, g/l	ε, %	Ve, ml	c, g/l	$\bar{c}$, g/l	ε, %	Ve, ml	c, g/l	$\bar{c}$, g/l	ε, %
1		10,23	1,86			9,96	1,90			12,60	1,86		
2	Bromură de	10,06	1,83			9,76	1,86			12,36	1,82		
3	dimidiu	10,36	1,89	1,854	+1,86	9,66	1,84	1,872	+2,85	12,43	1,83	1,832	+0,65
4	+	9,93	1,81			9,83	1,87			12,26	1,81		
5	Albastru de disulfin VN	10,33	1,88			9,90	1,89			12,50	1,84		
1		9,96	1,81			9,54	1,82			12,53	1,85		
2		10,04	1,83			9,68	1,85			12,43	1,83		
3	EMIS	10,13	1,84	1,826	+0,32	9,78	1,86	1,836	+0,87	12,13	1,79	1,818	-0,12
4		9,90	1,80			9,65	1,84			12,38	1,82		
5		10,21	1,85			9,48	1,81			12,20	1,80		

apropierea punctului de echivalenţă. De menţionat faptul că separarea fazelor la începutul titrării se produce foarte lent, ceea ce măreşte durata totală a determinării la 20-30 min.

În cazul decelării punctului final al titrării cu EMIS, erorile relative de determinare scad sub 1%, devenind practic neglijabile dacă se foloseşte ca titrant anionic HPA^{8-} sau DS^-.

Mărimea erorilor relative ale determinărilor la utilizarea celor trei titranţi indică o descreştere a produsului de solubilizare a sării greu solubile formate în ordinea:

$$[(CH_3)_3RN]_8[HPA].19H_2O < [(CH_3)_3RN]DS < [(CH_3)_3RN]TFB$$

Odată demonstrată posibilitatea utilizării heteropolianionului ales ca titrant al agenţilor tensioactivi cationici, s-a procedat la aplicaţii analitice concrete, şi anume la titrarea ATA^+Cl^-, sare cuaternară de amoniu neunitară.

S-a urmărit reproductibilitatea determinărilor în mediu apos, respectiv în soluţie tampon de fosfaţi de sodiu. În acel dintîi caz s-au titrat potenţiometric cu HPA^{8-} cîte 10 ml de soluţie etalon de ATA^+Cl^- în apă distilată, cu concentraţia 1,224 g x l^{-1} (4,443 x 10^{-3} M). Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2. Eroarea relativă a mediei unui număr de şapte determinări este egală cu +0,49% şi se caracterizează prin abateri foarte mici ale determinărilor individuale de la media determinărilor. Valoarea adevărată a concentraţiei agentului tensioactiv a fost calculată cu ajutorul abaterii standard a mediei determinărilor, notată prin $s_{\bar{x}}$. Variabila Student a fost aleasă pentru un nivel de semnificaţie egal cu 95% [34].

Tabelul 2

TITRAREA POTENŢIOMETRICĂ CU $K_8[HPA].19H_2O$ A UNOR PROBE DE CÎTE 10 ML SOLUŢIE ETALON ATA^+Cl^- ÎN APĂ DISTILATĂ (1,224 g/l)

Nr. crt.	Volum de echivalenţă, ml	c, g/l	$\bar{c}$, g/l	σ	$\bar{c} \pm t.s_{\bar{x}}$ (P = 95 %)
1	10,93	1,217			
2	10,87	1,210			
3	11,18	1,244			
4	11,07	1,233	1,230	0,0145	1,230 ±0,013
5	11,13	1,238			
6	11,21	1,248			
7	10,96	1,220			

În cel de-al doilea caz, faza apoasă în care s-a dizolvat agentul tensioactiv a fost similară cu mediul folosit în electroreducerea acrilonitrilului [22,23,35,36]: tampon pe bază de fosfat monosodic şi disodic, cu tăria ionică egală cu 1,14 şi *p*H aproximativ neutru (7,0 ± 0,1).

S-au efectuat un număr de şapte titrări potenţiometrice pe probe de cîte 10 ml dintr-o soluţie de ATA^+Cl^- în tampon de fosfaţi, cu concentraţia egală cu 1,140 g/l (4,138 x 10^{-3} M). Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

TITRAREA POTENŢIOMETRICĂ CU $K_8[HPA].19H_2O$ A UNOR PROBE DE CÎTE 10 ML SOLUŢIE ETALON ATA^+Cl^- ÎN TAMPON DE FOSFAŢI DE SODIU (1,140 g/l)

Nr. crt.	Volum de echivalenţă, ml	c, g/l	$\bar{c}$, g/l	σ	$\bar{c} \pm t.s_{\bar{x}}$ (P = 95%)
1	10,40	1.157			
2	10.16	1.131			
3	9.88	1.099			
4	10,34	1.151	1,127	0.0213	1,127 ± 0,020
5	10,11	1.125			
6	9,96	1.108			
7	10,04	1.117			

Eroarea relativă a mediei determinărilor a fost de -1,14%, iar abaterea determinărilor individuale de la valoarea medie s-a menţinut scăzută. Valoarea reală a determinărilor s-a calculat pentru nivelul de semnificaţie 95%.

Concluzii

Rezultatele prezentate ale verificărilor evidenţiază posibilitatea utilizării noului titrant heteropolianionic la dozarea ionilor ATA^+ din fondul electrolitic al electroreducerii acrilonitrilului, determinări care nu pot fi realizate cu titranţii anionici uzuali. Datorită prezenţei în aceste faze apoase a unor anioni voluminoşi (probabil carboxilaţi ai unor acizi policarboxilici), capabili să formeze produşi greu solubili cu ionii ATA^+; nici DS^- şi nici TFB^- nu sînt capabili să dislocuiască HPA^{8-} din $(ATA)_8HPA$.

De aceea se impune folosirea $K_8[HPA].19H_2O$, care reacţionează conform ecuaţiei globale:

$$8\,(ATA)_xB + x\,K_8[HPA].19H_2O \longrightarrow x(ATA)_8[HPA].(19-m)\,H_2O + m\,H_2O + 8\,K_xB$$

unde: B este anionul voluminos, iar $x \geq 2$.

Saltul de potenţial la echivalenţă este cuprins între 30-60 mV, ceea ce permite efectuarea reproductibilă a determinărilor.

Metoda a fost aplicată cu succes pentru punerea în evidenţă a rolului exercitat de agentul tensioactiv cationic în procesul de electroreducere a acrilonitrilului [37]. S-a putut demonstra că selectivitatea procesului este controlată de calitatea şi cantitatea agentului tensioactiv: în absenţa surfactantului are loc electroreducerea nedimerizantă, cu formarea preponderentă a propionitrilului, în timp ce la concentraţii de aproximativ zece ori concentraţia critică micelară se produce electrohidrodimerizarea, rezultînd adiponitril şi metilglutaronitril.

Notaţii

ATA^+Cl^- - clorură de alchiltrimetilamoniu;

$K_8[HPA].19H_2O$ - 1-cobalto(II)-1-aqua-1-molibdo-16-wolframo-2-fosfat de octapotasiu;

DS^-Na^+ - dodecilsulfat de sodiu;

TFB^+Na^+ - tetrafenilborat de sodiu;

V_e - volum de echivalenţă;

$\underline{c}$ - concentraţia agentului tensioactiv;

c - concentraţia medie a agentului tensioactiv;

σ - abaterea standard de selecţie;

$s_{\bar{x}}$ - abaterea standard a mediei aritmetice;

t - variabila Student pentru nivelul de semnificaţie P şi numărul dat al gradelor de libertate;

ε - eroare relativă.

Bibliografie

1. WICHBOLD, R., "Die Analytik der Tenside", Chemische Werke Huls, Marl, 1976, p.18.
2. HEINERTH, E., "Anionic Surfactants Chemical Analysis" Marcel Dekker, New York, 1977, cap.6.
3. KOENIG, H. şi WALLDORF, E., Fresenius Z.Anal.Chem., 289, 1978, p.177.
4. ROSEN, M.J. şi GOLDSMITH, H.A., "Systematic Analysis of Surface Active Agents", Wiley-Interscience, New York, 1972.
5. * * * British Standard, BS 3762: Secţiunea 3.4, 30 sept., 1986
6. BIRCH, B.J., şi CLARKE, D.E., Anal.Chim.Acta, 67, 1973, p.387 şi 70, 1974, p.417.
7. FREISER, H., "Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", 2, Plenum Press, New York, London, 1980.
8. KEKEDY, L., "Senzori electrochimici metalici şi ionselectivi", Ed.Acad., Bucureşti, 1987, p.203.
9. BIRCH, B.J. şi COCKROFT, R.N., Ion-Sel. Electrode Rev., 3, 1981, p.1.
10. ANGHEL, D.F., POPESCU, G. şi LOWY, D.A., Rev.Chim. (Bucureşti), 34, nr.12, 1983, p.1 106.
11. GUR'EV, I.A., LIZUNOVA, G.M., KORENMAN, I.M. şi MEDVEDEVA, O.N., Zh.Anal.Khim., 36, nr.1, 1981, p.130.
12. NEVINYS, A.F. şi GUDRIENIECE, E.JU., Zh.Anal.Khim., 11, 1957, p.735.
13. JANSON, E., NEVINYS, A.F. şi GUDRIENIECE, E.YU., Uc.Zap.Latv. un-ta, 14, 1957, p.9.
14. PATEL, D.M. şi ANDERSON, R.A., Drug Standandards, 26, 1958, p.189.
15. GYENES, I., Magy.kem.folyoirat, 67, 1961, p.162.
16. CASSARETTO, F.P., Mc LAFFERY, J.J., MOORE, C.E., POSVIC, H., MEISTERS, M. şi VANDEBERG, J.T., Anal.Chim.Acata, 32, 1965, p.376; 35, 1966, p.1; 44, 1969, p.175.
17. JARZEMBOWSKI, F., CASSARETTO, F.P., POSVIC, H. şi MOORE, C.E., Anal.Chim.Acta, 73, 1974, p.409.
18. KHALIL, M.M., ANGHEL, D.F. şi LUCA, C., Anal. Letters, 19, 1986, p.807.
19. DOWLE, C.J., COOKSEY, B.G., OTTAWAY, J.M. şi CAMPBELL, W.C., Analyst, 113, 1988, p.117.
20. ONICIU, L., LOWY, D.A., SILBERG, I.A. şi ANGHEL, D.F., Analusis, 14, 1986, p.456.
21. ONICIU, L., LOWY, D.A., SILBERG, I.A., ANGHEL, D.F., CIOMOŞ, F. şi JITARU, M.: "Electroanalytical Methods for Determination of Cationic Surfactants Involved in Adiponitrile Electrosynthesis", Proceedings of the Second Symposium of Applied Electrochemistry, Timişoara, 1, 1985, p.207.
22. ONICIU, L., SILBERG, I.A., LOWY, D.A., JITARU, M. şi CIOMOŞ, F., Studia Univ.Babeş-Bolyai.Chemia, 31, nr.1, 1986, p.80.
23. ONICIU, L., LOWY, D.A., JITARU, M., SILBERG, I.A. şi TOMA, B.C., Rev.Roum.Chim., 32, 1987, p.701.
24. POPE, M.T., "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983.
25. BOTAR, A., PĂTRUŢ, A. şi MARCU, GH., Brevet RO, nr.90021, 1986.
26. PĂTRUŢ, A. Teză de doctorat, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca, 1986.
27. CONTANT, R., şi CIABRINI, J.P., J.Chem.Res., 222, 1977, p.2 601.
28. RUZICKA, J. şi TJELL, J.CHR., Anal.Chim.Acta, 49, 1970, p.346.
29. REID, V.W., LONGMAN, G.F. şi HEINERT, E., Tenside, 49, 1967, p.292 şi 50, 1968, p.90.
30. ANGHEL, D.F., Teză de doctorat, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni"-Iaşi, 1980.
31. CIOCAN, N. şi ANGHEL, D.F., Tenside Deterg., 13, 1976, p.188.
32. ANGHEL, D.F. şi LOWY, D.A.: "Metodă potenţiometrică de determinare a substanţelor tensioactive anionice din produse cosmetice", Lucrările celui dintîi Seminar naţional de electrochimie aplicată, Cluj-Napoca, II, 1982, p.427.
33. PĂTRUŢ, A., MARCU, G. şi BOTAR, A., Rev.Chim. (Bucureşti), 41, nr.2, 1990, p.134.
34. JAMES, H., CARMACK, G. şi FREISER, H., Anal.Chem., 44, 1972, p.188.
35. ONICIU, L., SILBERG, I.A. şi CIOMOŞ, F., Rev.Chim.(Bucureşti), 36, 1985, nr.5, p.406, nr.6, p.503 şi nr.7, p.628.
36. ONICIU, L., LOWY, D.A., JITARU, M., TOMA, B.C., SILBERG, I.A. şi BÂLDEA, I., Studia Univ.Babeş-Bolyai, Chemia, 33, 1988, p.120, şi Rev.Chim. (Bucureşti), 39, 1988, p.219.
37. ONICIU, L., SILBERG, I.A., LOWY, D.A., JITARU, M., CIOMOŞ, F., OPREA, O.H., TOMA, B.C. şi TOMA, M., Rev.Roum.Chim, în curs de apariţie.

Intrat în redacţie: 10.II. 1990.

recenzii

***Jahresschau der Deutschen Industrie. Die Chemischen Industrie und ihre Helfe. Informationswerk über die deutsche Chemische Industrie und ihre Zulieferer.

Revista anuală a industriei germane. Industria chimică şi serviciile sale.

Lucrare de informare asupra industriei chimice germane şi a producătorilor săi de utilaje. 1989-1990

Ed. Industrieschau - Verlags - gesellschaft MBH, Darmstadt.

Lucrarea, se prezintă sub forma unui catalog complet al producătorilor de produse chimice şi de utilaje şi aparate pentru industria chimică, cuprizînd şapte secţiuni, şi anume:

G - Anunţuri şi oferte - reclame ale unor firme constructoare de aparate şi utilaje pentru industria chimică;

H - Oglinda conjuncturii - un raport întocmit de Gfk - Nurnberg - Societatea pentru cercetarea consumului, pieţii şi desfacerii din Nürnberg (stadiul - jumătatea lunii august 1989);

J - Specialităţi şi noutăţi - dezvoltare, tehnică, specialităţi pentru industria chimică şi producătorii de utilaje. Sînt prezentate unele noutăţi, ca de exmplu: pompe de vacuum multiejector, sisteme de calibrare, amestecătoare statice, noi computere pentru dozare şi altele;

K - Noi livrăm pentru industria chimică - un index alfabetic - catalogul producătorilor de utilaje şi aparate pentru industria chimică, dispuşi în ordinea alfabetică;

L - Anunţuri - catalog al industriei chimice şi producătorilor de utilaje cu prezentarea firmei şi indicarea anunţului;

M - Produsele mai importante, în ordine alfabetică, şi furnizorii din industria chimică din Germania şi Berlinul de Vest. Împărţirea furnizorilor din industria chimică se face în: produse chimice organice şi anorganice şi materii de bază, industria farmaceutică, industria cosmetică, îngrijirea corpului, săpun şi agenţi de spălare, coloranţi, vopsele, lacuri, adezivi, articole de birou şi industrie chimică, dispuse în ordine alfabetică.

N - Informaţii asupra firmelor din industria chimică împărţite în mai multe părţi: indicarea alfabetică a firmelor cu adresa, pe localităţi prelucrate pe regiuni după colaboratorii externi (în care localităţile sînt ordonate alfabetic, după landuri, regiuni şi districte), date despre firme cu indicarea produselor mai importante pe care le produc, în ordinea alfabetică a localităţilor, şi după domenii de activitate: produse chimice organice şi anorganice şi materii de bază, industria farmaceutică, industria cosmetică, îngrijirea corpului, săpun şi agenţi de spălare, vopsele, lacuri, adezivi, articole de birou etc.

Lucrarea-catalog se adresează, în cazul ţării noastre, lucrătorilor din industria chimică - cercetare, proiectare, producţie, coordonare şi întreprinderilor de comerţ exterior, pentru a se putea orienta în activitatea practică cu parteneri din R.F.G. în cazul unor colaborări, comenzi, de producţie sau a cunoaşterii structurii industriei chimice din R.F.G. şi Berlinul de Vest.

C.A. COCIAŞU

ELENA MARIA PICĂ
LADISLAU KÉKÉDY

Studiul cronopotenţiometric al reducerii oxigenului pe electrod de cărbune pastă

C.Z.:543.257.1

The paper reports a qualitative and quantitative amperostatic chronopotentiometric study of the oxygen reduction, in 1M KCl, 1M KCl+0,01M KOH solutions. Carbon paste electrode with and without electroactive reactant Cobalt phthalocyanine was used, with the aim to investigate the effect of the electroactive reactant upon the reduction.

Описано хронопотенциометрическое амперостатическое, качественное и количественное изучение реакции восстановления кислорода в 1М растворе KCl и его смеси с 0,01М раствором KOH. Был использован электрод из угольной пасты, некатализированный и катализированный фталоцианином кобальта с целью исследования эффекта катализатора при реакции восстановлетия.

Electrochimia pe electrozi solizi a devenit tot mai cunoscută începînd cu anul 1950 datorită, pe de o parte dezvoltării tehnicilor electrochimice care folosesc electrozi solizi, iar pe de altă parte studiilor teoretice care au făcut progrese în interpretarea desfăşurării reacţiilor pe diferiţi electrozi.

Recent, pe lîngă platină, aur şi argint, cărbunele sub diferite varietăţi: grafit, cărbune sticlos sau vitros, cărbune pirolitic, cărbune pastă etc. [1–3], a devenit foarte cunoscut.

Electrodul de cărbune pastă (ECP) [1] este utilizat, fie ca electrod staţionar, fie rotativ, deoarece prezintă multe avantaje în analizele chimice [4–8] sau medicale [9,10]. Pentru a evita descompunerea pastei în mediul în care este utilizat electrodul, se adaugă acesteia, substanţe tensioactive [11], polimeri artificiali obţinuţi prin sinteză [12–14] sau din produşi naturali macromoleculari [15], răşini [14,16], diferite ceruri [17], catalizatori de: argint [18], clorură [19] sau bromură [20] de argint, oxid de cupru [21], sulfură de zinc şi plumb [22], sulfură de cupru şi fier [23], alumină [24], ftalocianine [25–28].

ECP a fost utilizat şi la studiul electroreducerii oxigenului prin metode voltametrice [29–32] şi, de asemenea, în construcţia senzorilor amperometrici pentru oxigen [33]. Electroreducerea oxigenului se desfăşoară pe cărbune în două etape [34, 35].

Date cronopotenţiometrice privind reducerea oxigenului pe electrozi de cărbune nu sînt prezentate în literatură.

În această lucrare, se prezintă un studiu cronopotenţiometric al reducerii oxigenului pe ECP necatalizat şi catalizat cu scopul investigării efectului catalizatorului asupra reacţiei de electrod.

Partea experimentală. Discuţii.

Ca metodă experimentală s-a folosit cronopotenţiometria amperostatică [37]. S-a utilizat acelaşi montaj şi celulă de electroliză ca la studiile cronopotenţiometrice pe electrod de argint [36,38] şi de aur [39]. Ca electrod de lucru E_L s-a folosit un ECP sub formă de disc, cu suprafaţa $S=7{,}065\text{x}10^{-6}\text{m}^2$ şi rază $r=1{,}5\text{x}10^{-3}\text{m}$, necatalizat şi catalizat cu ftalocianină de cobalt. Ftalocianina s-a preparat din dinitrilul acidului ftalic cu $Co(OH)_2$ anhidru [40], în cadrul laboratorului de chimie organică de la Facultatea de Tehnologie chimică din Cluj-Napoca.

Pasta de cărbune s-a obţinut prin amestecarea a 5 g pudră de grafit spectral cu 3 ml ulei de parafină pur spectral. Ftalocianina s-a adăugat în proporţie de 30%. Pasta obţinută s-a introdus într-o siringă de 1 ml. Suprafaţa electrodului s-a şlefuit cu hîrtie parafinată.

S-au înregistrat cronopotenţiogramele în soluţii de KCl 1M şi KCl 1M+KOH 0,01M, saturate cu aer, la diferite valori constante de curent ($i=1{,}0;1{,}2;1{,}4;1{,}6$ şi $1{,}8\text{ x }10^{-5}$A). Pentru fiecare valoare de curent s-au efectuat cîte 5-6 înregistrări, la intervale egale de timp.

Dr. chim. ELENA MARIA PICĂ, Institutul Politehnic Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.
Prof. dr. chim. LADISLAU KÉKÉDY, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie Industrială.

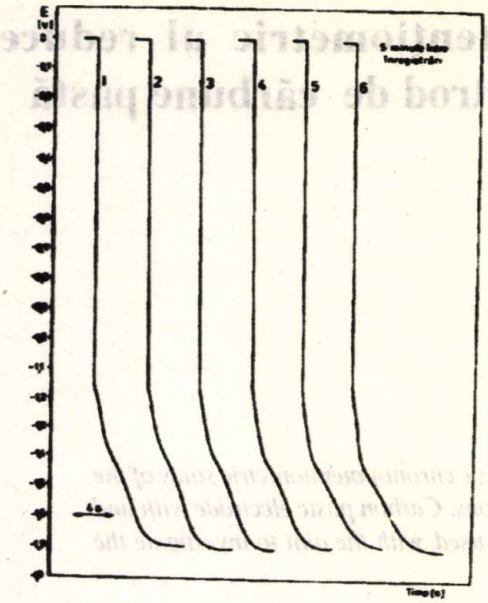


Fig.1. Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului pe electrod de cărbune pastă necatalizat în soluţie de KCl 1M, saturată cu aer, i=1,6x10^{-5} A; 1-6 înregistrări paralele

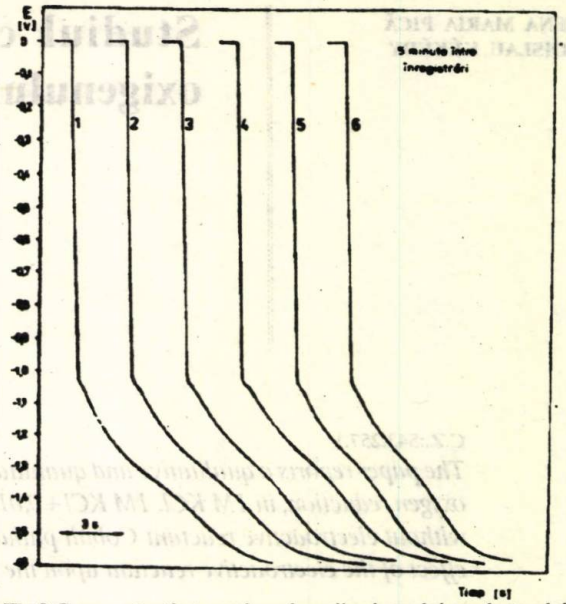


Fig.2.Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului pe electrod de cărbune pastă necatalizat în soluţie de KCl 1M+KOH 0,01M, saturată cu aer, i=1,6x10^{-5} A; 1-6 înregistrări paralele

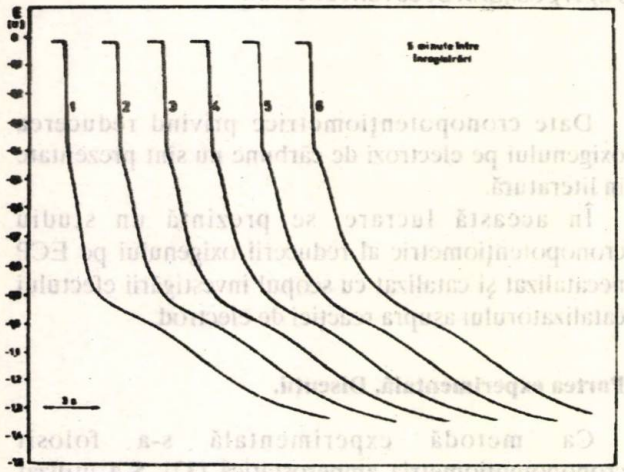


Fig.3. Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului pe electrod de cărbune pastă catalizat în soluţie de KCl 1M, saturată cu aer, i=1,6x10^{-5} A; 1-6 înregistrări paralele

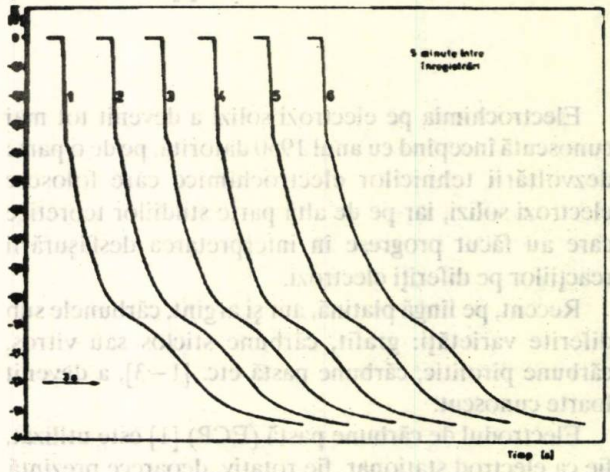


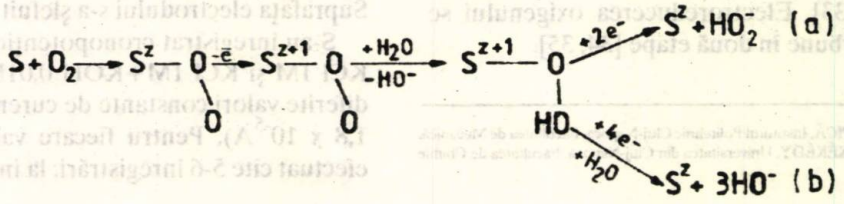
Fig.4. Cronopotenţiogramele reducerii oxigenului pe electrod de cărbune pastă catalizat în soluţie de KCl 1M+KOH 0,01M, saturată cu aer, i=1,6x10^{-5} A; 1-6 înregistrări paralele

După fiecare valoare de curent aplicată, suprafaţa electrodului s-a reîmprospătat prin şlefuire.

Cîteva cronopotenţiograme sînt prezentate în figurile 1–4.

Din cronopotenţiogramele prezentate se constată că reducerea oxigenului se desfăşoară în toate cazurile, în două trepte de reducere, prin intermediul apei oxigenate. Apa oxigenată rezultă ca urmare a absorbţiei oxigenului pe suprafaţa (S) a cărbunelui prin intermediul orbitalilor săi π şi π^*, printr-un singur atom, după un model Pauling [35,41]:

Din această cauză, suprafaţa cărbunelui este un slab



Tabelul 1

DATE CRONOPOTENŢIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE CĂRBUNE PASTĂ NECATALIZAT, ÎN KCl 1M, SATURATĂ CU AER

$i \cdot 10^6$, A	timp de tranziţie, s		$i\tau_x^{1/2} \cdot 10^6$ $A.s^{1/2}$		potenţial de echilibru, V		valoare aparentă, n	
	τ_I	τ_{II}	x=I	x=II	$E_I\tau/4$	$E_{II}\tau/4$	n_I	n_{II}
10	2,1	3,1	21,00	31,00	-1,19	-1,38	1,80	1,84
12	1,7	2,5	20,40	30,00	-1,24	-1,42	1,85	1,90
14	1,5	2,2	21,00	30,80	-1,29	-1,46	1,82	1,88
16	1,3	1,9	20,80	30,40	-1,33	-1,49	1,83	1,86
18	1,2	1,7	21,60	30,60	-1,39	-1,52	1,82	1,90

Tabelul 2

DATE CRONOPOTENŢIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE CĂRBUNE PASTĂ NECATALIZAT ÎN KCl 1M+KOH 0,01 M, SATURATĂ CU AER

$i \cdot 10^6$, A	timp de tranziţie, s		$i\tau_x^{1/2} \cdot 10^6$ $A.s^{1/2}$		potenţial de echilibru, V		valoare aparentă, n	
	τ_I	τ_{II}	x=I	x=II	$E_I\tau/4$	$E_{II}\tau/4$	n_I	n_{II}
10	2,0	2,6	20,00	26,00	-1,05	-1,27	1,84	1,88
12	1,6	2,1	19,20	25,20	-1,11	-1,31	1,86	1,87
14	1,4	1,8	19,60	25,20	-1,16	-1,36	1,88	1,85
16	1,2	1,6	19,20	25,60	-1,21	-1,40	1,87	1,88
18	1,1	1,4	19,80	25,20	-1,26	-1,44	1,86	1,88

Tabelul 3

DATE CRONOPOTENŢIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE CARBUNE PASTĂ CATALIZAT, ÎN KCl 1M, SATURATĂ CU AER.

$i \cdot 10^6$, A	timp de tranziţie, s		$i\tau_x^{1/2} \cdot 10^6$ $A.s^{1/2}$		potenţial de echilibru, V		valoare aparentă, n	
	τ_I	τ_{II}	x=I	x=II	$E_I\tau/4$	$E_{II}\tau/4$	n_I	n_{II}
10	1,1	3,5	11,00	35,00	-0,29	-0,86	1,90	1,66
12	0,9	3,0	10,80	36,00	-0,31	-0,88	1,88	1,62
14	0,8	2,5	11,20	35,00	-0,34	-0,91	1,90	1,68
16	0,7	2,2	11,20	35,20	-0,37	-0,93	1,86	1,66
18	0,6	2,0	10,80	36,00	-0,39	-0,96	1,88	1,64

Tabelul 4

DATE CRONOPOTENŢIOMETRICE PRIVIND REDUCEREA OXIGENULUI PE ELECTROD DE CĂRBUNE PASTĂ CATALIZAT,ÎN KCl 1M+KOH 0,01M, SATURATĂ CU AER.

$i \cdot 10^6$, A	timp de tranziţie, s		$i\tau_x^{1/2} \cdot 10^6$ $A.s^{1/2}$		potenţial de echilibru, V		valoare aparentă, n	
	τ_I	τ_{II}	x=I	x=II	$E_I\tau/4$	$E_{II}\tau/4$	n_I	n_{II}
10	1,6	8,0	16,00	80,00	-0,35	-0,90	1,92	1,52
12	1,4	6,7	16,80	80,40	-0,37	-0,92	1,88	1,58
14	1,2	5,7	16,80	79,80	-0,40	-0,95	1,90	1,56
16	1,0	5,0	16,00	80,00	-0,42	-0,97	1,92	1,58
18	0,9	4,4	16,20	79,20	-0,45	-1,01	1,88	1,60

catalizator pentru descompunerea apei oxigenate. Pe ECP necatalizat, în KCl 1M (tabelul 1), atît primul timp de tranziţie τ_I, cît şi cel de-al doilea timp de tranziţie τ_{II} sînt mai lungi decît în KCl 1M+KOH 0,01M (tabelul 2). De asemenea, în KCl 1M potenţialele de reducere $E_I\tau/4$ şi $E_{II}\tau/4$ sînt mai negative decît în KCl 1M+KOH 0,01M. Aceasta arată că ambele procese decurg mai rapid şi mai reversibil în KCl 1M+KOH 0,01M.

Pe ECP catalizat, în KCl 1M (tabelul 3) τ_I şi τ_{II} sînt mai mici, $E_I\,\tau/4$ şi $E_{II}\,\tau/4$ mai pozitive decît în KCl 1M+KOH 0,01M (tabelul 4). Rezultă că ambele procese se desfăşoară mai rapid şi mai reversibil în KCl 1M.

De asemenea, se observă că pe ECP catalizat (tabelele 3 şi 4)atît $E_I\,\tau/4$, cît şi $E_{II}\,\tau/4$ sînt mai pozitive decît pe ECP necatalizat (tabelele 1 şi 2), în ambele medii de electrolit. Prin urmare, catalizatorul favorizează ambele procese de reducere, micşorînd atît supratensiunea reducerii oxigenului, cît şi a apei oxigenate.

Deoarece, în toate cazurile τ_{II} este mai mare decît τ_I se poate afirma că o parte din apa oxigenată, care se obţine prin reducerea oxigenului se descompune la oxigenul molecular şi apă, iar oxigenul rezultat se reduce concomitent cu cel existent în soluţie. La determinări paralele cu acelaşi curent constant s-au obţinut valori τ destul de apropiate (în tabele sînt redate mediile determinărilor), relevînd că suprafaţa electrodului prezintă proprietăţi catalitice aproximativ constante.

S-au calculat şi valorile constantei cronopotenţiometrice $i\,\tau^{1/2}$ şi se observă că sînt constante, ceea ce relevă faptul că difuziunea este liniară.

Valorile numărului de electroni n, calculate pe baza ecuaţiei lui Karaoglanoff [37], sînt $n \approx 2$ şi, respectiv, $n \approx 2$, corespunzător fiecărei trepte de reducere, în toate cazurile.

Rezultatele cronopotenţiometrice obţinute sînt în concordanţă cu rezultatele voltametrice [31,35].

Concluzii

În urma studiilor cronopotenţiometrice întreprinse se pot afirma următoarele:

Pe ECP necatalizat şi catalizat, oxigenul se reduce electrochimic.

Electroreducerea are loc prin două trepte de reducere cu participarea a cîte 2 *e* la fiecare treaptă.

Pe ECP necatalizat procesul este mai rapid şi mai reversibil în KCl 1M+KOH 0,01M decît în KCl 1M.

Pe ECP catalizat procesul decurge mai rapid şi mai reversibil în KCl 1M decît în KCl 1M+KOH 0,01M.

Pe ECP catalizat ambele potenţiale de reducere sînt mai pozitive decît pe ECP necatalizat, relevînd că suprafaţa catalizată favorizează procesul de reducere.

Bibliografie

1. ADAMS, R.N., "Electrochemistry et Solid Electrodes", M. Dekker Inc., New York, 1969, p.280.
2. KISSINGER, P.T. şi HEINEMAN, W., "Laboratory Tehniques in Electroanalytical Chemistry", M. Dekker Inc., New York, 1984, p. 289.
3. KEKEDY, L., "Senzori electrochimici metalici şi ioniselectivi", Ed. Acad. RSR, Bucureşti 1987, p.33.
4. LINDQUIST, J., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem, 18, 1968, p. 204.
5. NEEB, R., KIEHNAST, J. şi NARAYANAN, A., Z. Anal. Chem., 262, 1972, p. 339.
6. YAO, T. şi MUSHA, S., Anal. Chim. Acta, 110, 1979, p. 203.
7. VAN DER LINDEN, W.E. şi DIEKER, J.W., Anal. Chim. Acta, 119, 1980, p.1.
8. NIEGREISZ, R., HORVAI, G., TOTH, K. şi PUNGOR, E., Magy Kem. Foly, 90, nr.12, 1984, p.560.
9. McCREERY, R.L., DREILING, R. şi ADAMS, R.N., Brain Res., 73, 1974, p. 23.
10. CONTI, J.C., STROPE, E., ADAMS, R.N. şi MARSDEN, C.A., Life Sci. 23, 1978, p. 2 705.
11. MARCOUX, L.J., PRATER, K.B., PRATER, B.G. şi ADAMS, R.N., Anal. Chem., 37, 1965, p. 1 446.
12. MUSILOVA, M., MRHA, J. şi MARACEK, V., Coll. Czech. Chem. Commun, 36, 1971, p. 638.
13. ARMENTROUT, D.N., MCLEON, J.D. şi LONG, M.W., Anal. Chem., 51, 1979, p.1039.
14. STULIK, K., PACAKOVA, V. şi STARKOVA, B., J. Cromatogr., 213, nr.1, 1981, p.41.
15. ALESKOVSKI, V.V., LARIONOV, S.V. şi LEVOSINA, J.B., Izv. viss. ucebn. Zavedenii Chim i chim. tehn., 2, 1977, p.220.
16. HENRIQUES, H.P. şi FOGG, A.G., Analyst, 109, nr.9, 1984, p.1195.
17. FENN, R.J. şi SIGGIA, S., CURRAN D.J., Anal. Chem., 50, 1978, p.249.
18. BREZINA, M., JINDRA, J. şi MRHRA, J., Coll. Czech. Chem. Commun, 33, nr.8, 1968, p.2363.
19. RUBY, W.R. şi TREMMEL, C.A., J. Electroanal. Chem., 18, 1968, p.231.
20. SAUNDERS, E. şi WEST, B., Phat. Sci. Eng., 10, 1966, p.42.
21. ROJDESTVENSKAYA, Z.B., SONGHINA, O.A., MULDOGOLIEVA, I.X. şi MIXEEVA, C.T., Zav. Lab., 38, nr.6, 1972, p.666.
22. BARIKOV, V.G., ROJDESTVENSKAYA, Z.B. şi SONGHINA, O.A., Zav. Lab., 39, nr.9, 1973, p.1341.
23. SONGHINA, O.A., ROJDESTVENSKAYA, Z.B. şi MEDVEDEVA, E.P., Zav. Lab., 42, nr.43, 1976, p.379.
24. URBANICZKY, C., şi LUNDSTROM, K., J. Electroanal. Chem., 176, 1984, p.169.
25. HEINEMAN, W.R. şi KISSINGER, P.T., Anal. Chem. 52, 1980, 138R.
26. TENYGL, I., Zav. Lab., 48, nr.6, 1982, p.4.
27. RADEPENNING, J.G., Trends. Anal. Chem., 6, nr.1, 1987, p.18.
28. SANTOS, L.M. şi BALDWIN, R.D., Anal. Chem., 59, nr.14, 1987, p.1766.
29. BREZINA, M. şi HOFMANOVA-MATEJKOVA, A., J. Electroanal. Chem., 44, 1973, p.460.
30. APPEL, M. şi APPLEBY, A.J., Electrochim. Acta, 23, 1978, p.1243.
31. BREZINA, M., Z. Anal. Chem., 221, 1967, p.74.
32. CHAO, L.Y., KWANG, H.P. şi BEAR, I.L., Anal. Chem. 61, nr.3, 1989, p.279.
33. QUINTAR, S., BAUDINO, D.M. şi CORTINEZ, V.A., Talanta, 34, nr.6, 1987, p.551.
34. HOARE, J.P., "The Electrochemistry of Oxygen", Interscience New York, 1968.
35. TARASEVICH, M.R., SADKOWSKI, A., şi YEAGER, E., "The Electrochemistry of Oxygen", in Conway B.E., Bockris J.O'M, Yeager E., Khan S.U.M. şi White R.E., (editori) "Comprehensive Treatise of Electrochemistry, 7, Kinetics and Mechanisms of Electrode Process", New York - London 1983, p.301.
36. PICĂ, E. M. şi KEKEDY, L., Rev. Chim. (Bucureşti), 40, nr.11, 1989, p. 910
37. DAVIS, C.D., "Applications of Chronopotentiometry to Problems in analytical chemistry", in Bard J. "Electroanalytical chemistry, I, cap.16, Arnold E., Dekker M., New York, 1966, p.157.
38. PICĂ, E.M. şi KEKEDY, L., Rev. Chim. (Bucureşti), 41, nr.10, 1990, p.832.
39. PICĂ, E.M. şi KEKEDY, L., Rev. Chim. (Bucureşti), 42, nr.1-3, 1991, p.97.
40. ***, Brevet Anglia, 1062602, 22 mar. 1967.
41. FISCHER, P. şi HEITBAUM, J., Electroanal. Chem., 112, 1980, p.231.

Intrat în redacţie: 27.XI.1989.

recenzii

V.V. Jinescu: **Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, 4.**
Ed. Tehnică, 1989, 409 p.

Acesta este ultimul volum din seria ce prezintă utilajele principale ale industriilor de proces. Se reaminteşte că primele două volume sînt afectate cu precădere aspectelor fundamentale, mecanic-constructive ale utilajelor tehnologice, iar volumele trei şi patru, utilajelor propriu-zise.

Acest volum completează capitolul de centrifuge, din volumul precedent, cu prezentarea supracentrifugelor. Urmează capitole care se ocupă de granulatoare, dispozitive de amestecare, maşini pentru mărunţirea materialelor solide, utilaje pentru fracţionarea materialelor solide polidisperse, agregate cu tambur rotativ. Ultimul capitol conţine date referitoare la fiabilitatea utilajului tehnologic.

Corespunzător importanţei deosebite pe care amestecarea o are în industriile de proces, utilajelor respective le este afectat peste un sfert din întregul volum.

Lucrarea, bazată pe un mare volum de informaţie de specialitate, la nivel mondial (inclusiv pe prospecte ale unor întreprinderi de renume), îmbină în mod armonios preocuparea pentru latura constructivă cu cea pentru problemele de calcul funcţional şi mecanic-constructive, stabilind legătura indispensabilă dintre ingineria chimică şi cea mecanică. Toate aspectele examinate sînt exemplificate bogat, fie că este vorba despre latura constructivă (cu desene şi ilustraţii) - exemplele reflectînd situaţia la zi pe plan mondial, fie că este vorba despre metodele de calcul, pentru care se dau şi cîteva exemple numerice, complete, pentru concretizarea ideilor.

În lucrare se reflectă rezultate teoretice şi practice obţinute în ţară. Astfel:

1. La calculul mărunţirii se aplică principiul energiei critice, dezvoltat de autor (p.168).
2. Se utilizează rezultatele unor lucrări de doctorat, respectiv, ale unor publicaţii ştiinţifice elaborate în Institutul Politehnic-Bucureşti.
3. Se menţionează realizări ale industriei noastre constructoare de maşini.

Toate indicaţiile de calcul sînt aplicabile, practic, nemijlocit. La acestea şi la prezentarea unui mare număr de forme constructive specifice de utilaje şi de moduri constructive specifice acestora, se adaugă, acolo unde este cazul, menţionarea unor probleme de execuţie şi de exploatare. În acest mod, ca şi volumul precedent, lucrarea devine utilă tuturor celor ce proiectează, execută şi montează, exploatează şi întreţin utilaje de proces. În plus, ea va putea fi consultată cu real folos, de studenţii preocupaţi de pregătirea de specialitate şi de lucrările de diplomă.

Şi volumul patru al seriei de Utilaj tehnologic conţine o mare cantitate de informaţii (toate valoroase), expuse în mod succint şi curgător, ceea ce constituie încă o caracteristică pozitivă a lucrării.

Recenzia nu poate fi încheiată fără a face menţiune deosebită despre ultimul capitol al lucrării, cel de fiabilitate. În puţine pagini, autorul reuşeşte să se ocupe de determinarea practică a indicatorilor de fiabilitate, să menţioneze modul de desfăşurare a lucrărilor de stabilire a fiabilităţii, să înfăţişeze problema fiabilităţii optime din punct de vedere economic, să facă deosebirea necesară între fiabilitate şi securitate şi să caracterizeze conceptul de risc tehnic, cu exemplificare numerică.

În ansamblu, se poate aprecia că Ed. Tehnică prin acest al patrulea volum din seria "Utilaj tehnologic", pune la dispoziţia celor interesaţi un material deosebit de util.

M.RENERT

VALERIU V. JINESCU
MIHAELA PĂUNESCU
CONSTANTIN TACĂ
MARIANA ŞTEFĂNESCU

Calculul asamblărilor cu flanşe dreptunghiulare

I. Metoda de calcul

C.Z.:66.023.001.24

The calculation of rectangular flanges is presented, taking into account the following aspects: resistance, stiffness and tightness. The proposed calculation method considers the establishing of leadings, strains and sresses involved, both in assembling phase (pre-load) and in the working phase of this type of assembly. A calculation diagram was drawn up and is presented in the paper.

Описана методология расчёта для прямоугольных фланцев с учётом трёх аспектов: их сопротивления, жёсткости и плотности. Предложенная методология расчёта преследует также определение нагрузок, напряжений и деформаций возникающих как на стадии монтажа / предзатяжка /, так и на стадии эксплоатации этого типа соединений. Составлена органиграма расчёта, полностью приведённая в работе.

Recipientele sub presiune de formă paralelipipedică cu capace şi flanşe dreptunghiulare, intră în atenţia constructorilor de utilaje în cazuri destul de rare, cum ar fi, de exemplu, camerele de distribuţie ale schimbătoarelor de căldură cu ţevi cu aripioare sau a unor rezervoare. Acest lucru se datoreşte, în principal, faptului că, la presiuni mari, grosimile pereţilor recipientului, flanşei şi a capacului înregistrează şi ele valori mari, cu consecinţa unui consum de material, care poate fi economisit utilizînd alte forme constructive. Cu toate acestea, în unele cazuri, forma paralelip pedică nu poate fi evitată.

În ceea ce priveşte flanşele dreptunghiulare, acestea pun probleme mult mai complexe în comparaţie cu cele circulare, referitoare la rezistenţa, etanşeitatea şi rigiditatea lor. Referirile la calculul acestui tip de flanşe, în literatura de specialitate, sînt destul de modeste [1–3].

Problemele care pot apare în cazul unei asamblări cu flanşe dreptunghiulare sînt legate în primul rînd de deformarea laturii mari a flanşei, care poate determina pierderea etanşeităţii în zona aflată la mijlocul acestei laturi. Din punct de vedere constructiv, problema poate fi rezolvată economic, prin amplasarea unor nervuri de rigidizare, perpendiculare pe talerul flanşei, sudate atît de flanşe cît şi de pereţii recipientului paralelipipedic.

Metoda de calcul pentru asamblările cu flanşe dreptunghiulare se prezintă, în continuare, sub formă de algoritm, ceea ce permite urmărirea cu uşurinţă, a etapelor calculului de rezistenţă şi de rigiditate, inclusiv calculul nervurilor de rigidizare, atunci cînd acestea sînt necesare.

Cu ajutorul metodei prezentate se rezolvă, pe lîngă aspectele de rezistenţă şi de rigiditate şi problema etanşeităţii asamblării cu flanşe, cuplată cu rigiditatea acesteia.

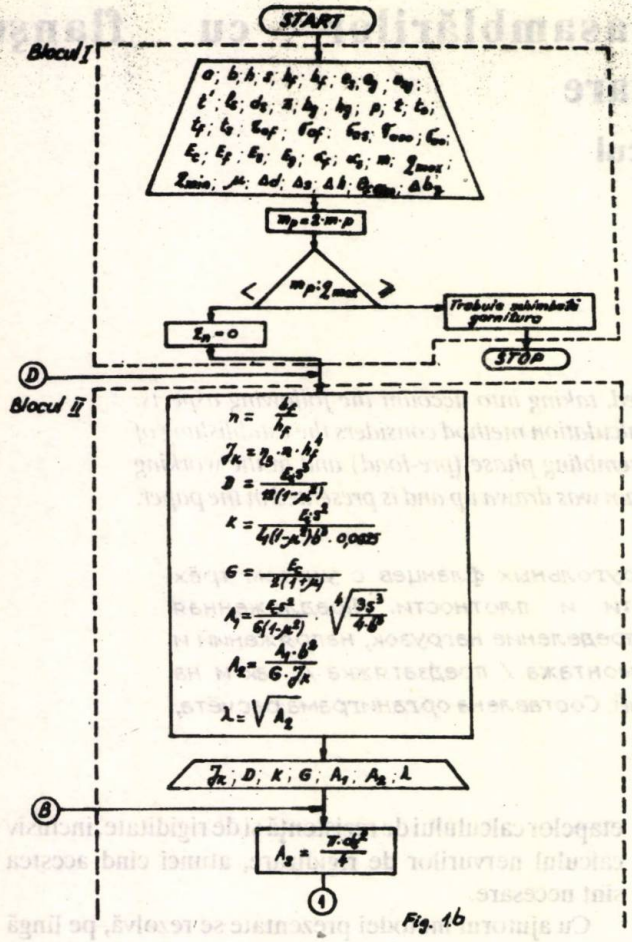
I. Organigrama de calcul

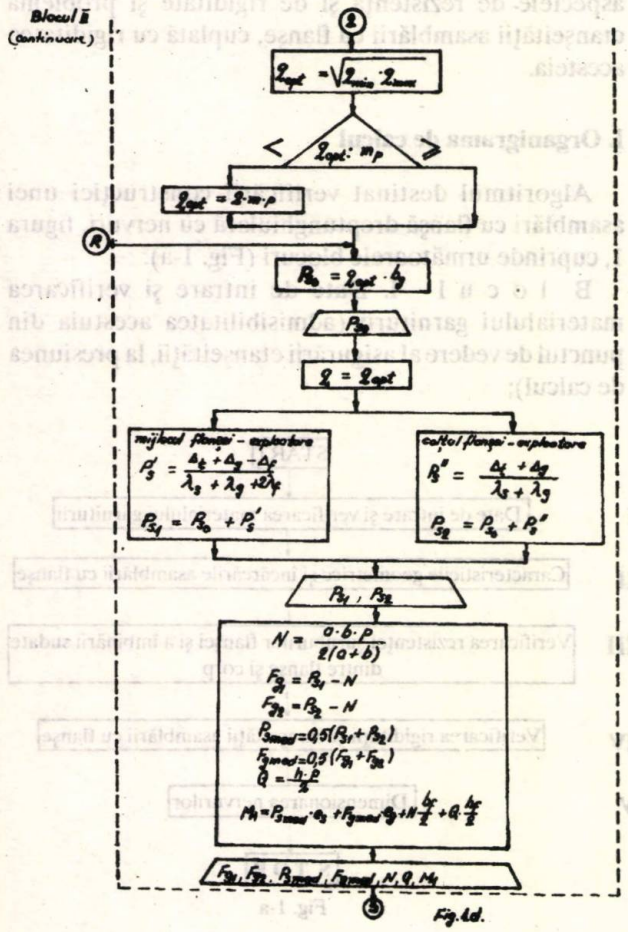
Algoritmul destinat verificării construcţiei unei asamblări cu flanşă dreptunghiulară cu nervuri, figura 1, cuprinde următoarele blocuri (Fig. 1-a):

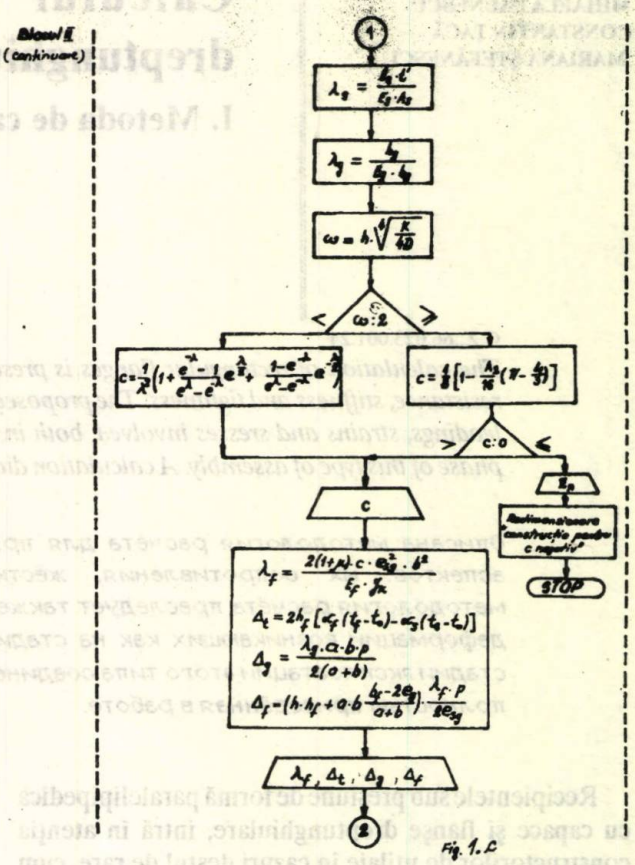
B l o c u l I. Date de intrare şi verificarea materialului garniturii (admisibilitatea acestuia din punctul de vedere al asigurării etanşeităţii, la presiunea de calcul);

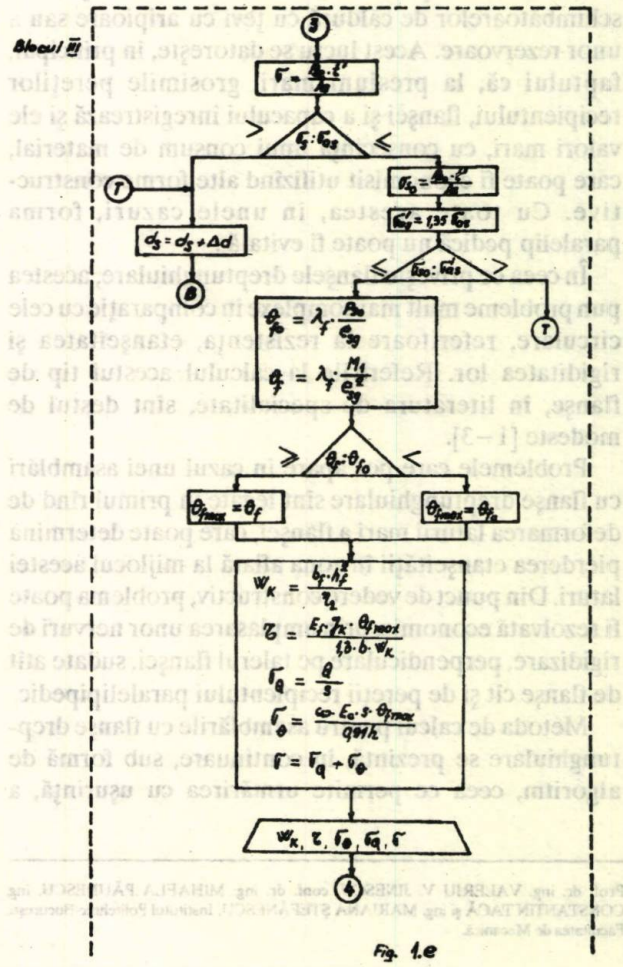
Fig. 1-a

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, conf. dr. ing. MIHAELA PĂUNESCU, ing. CONSTANTIN TACĂ şi ing. MARIANA ŞTEFĂNESCU, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Mecanică.


START
Blocul I
Trebuie schimbată garnitura
STOP
Blocul II
Fig. 1.b


Blocul II (continuare)
Fig. 1.d.


Blocul II (continuare)
STOP
Fig. 1.c


Blocul III
Fig. 1.e

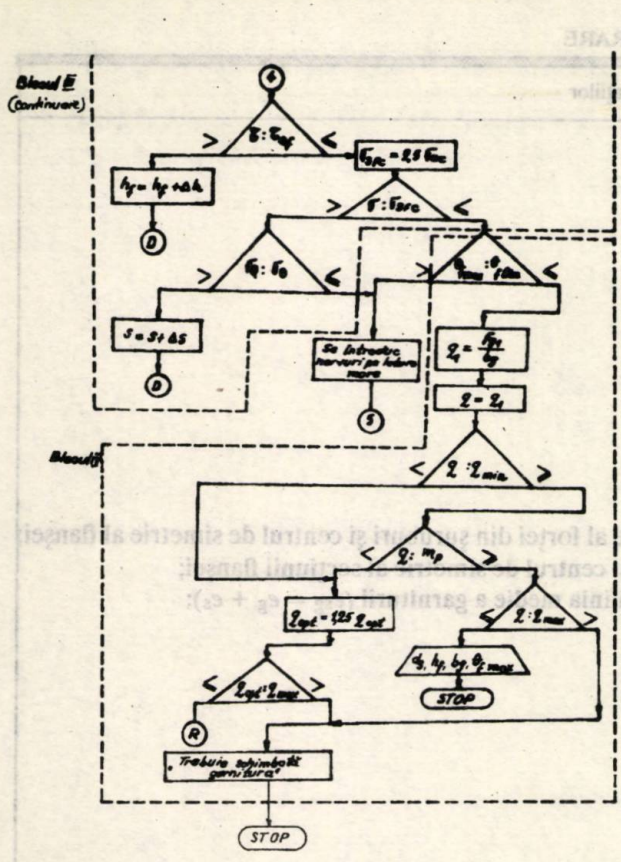


Fig. 1.f.

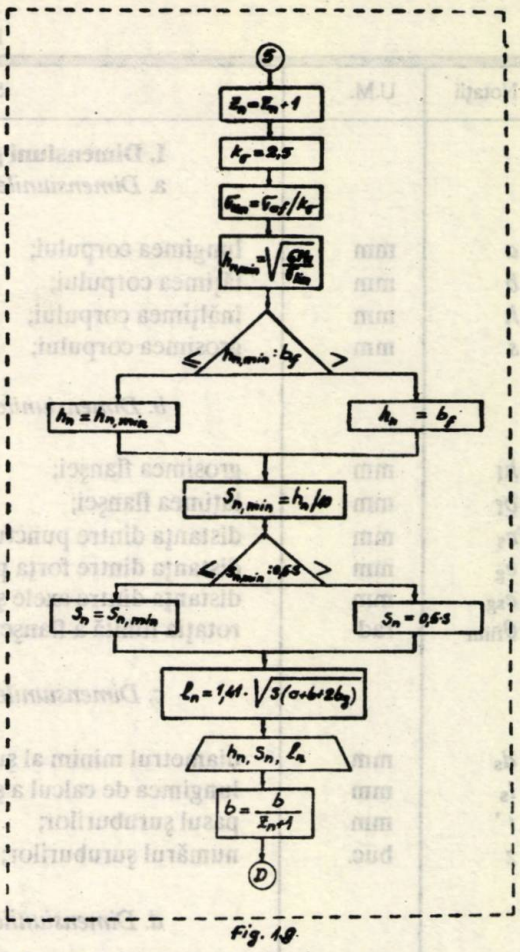


Fig. 1.g.

B l o c u l a l II - l e a . Caracteristicile geometrice şi încărcările asamblării cu flanşe;

B l o c u l a l III - l e a . Verificarea rezistenţei şuruburilor flanşei şi îmbinării sudate dintre flanşă şi corp;

B l o c u l a l IV - l e a. Verificarea rigidităţii şi etanşeităţii asamblării cu flanşe;

B l o c u l a l V - l e a. Dimensionarea nervurilor.

1. B l o c u l I.(Fig. 1-b) Datele de intrare şi verificarea materialului garniturii cuprinde dimensiunile geometrice ale cutiei paralelipipedice, flanşei, şuruburilor, garniturii (fig.2), precum şi parametrii de regim.

În acelaşi timp, în acest bloc sînt incluse şi caracteristicile termomecanice ale materialelor de construcţie pentru corp, flanşe şi şuruburi. Datele de intrare cu denumirile şi unităţile lor de măsură sînt prezentate în tabelul 1. În ceea ce priveşte verificarea condiţiei de etanşeitate în exploatare, se compară presiunea pe garnitură în faza de exploatare $q_{exp}=2 . m . p$ cu presiunea maximă admisă pe garnitură. Dacă $2 . m . p < q_{max}$, se continuă calculul. Dacă $2 . m . p \geq q_{max}$ calculul se opreşte şi se schimbă garnitura.

2. B l o c u l a l II - l e a (Fig. 1-b,c) Caracteristicile geometrice şi încărcările asamblării cu flanşe cuprind calculul rigidităţii peretelui de care este sudată flanşa (D), momentului de inerţie la răsucire (J_k), modulului de elasticitate transversală (G) ariei şuruburilor A_s şi al unor factori care intră în calculul încărcării asamblării cu flanşă dreptunghiulară (A_1, A_2, λ, ω etc).

Se determină, în continuare, forţa de prestrîngere a asamblării cu flanşe, care în primă fază se calculează cu relaţia:

$$P_{so} = q_{opt} . b_g , \qquad (1)$$

în care b_g este lăţimea garniturii şi q_{opt} strîngerea optimă a garniturii, calculată ca medie geometrică între strîngerea minimă (q_{min}) şi strîngerea maximă (q_{max}) [4]:

$$q_{opt} = \sqrt{q_{min} . q_{max}} \qquad (2)$$

Valoarea optimă a strîngerii garniturii, stabilită cu relaţia (2), înainte de a calcula forţa de prestrîngere P_{so}, se compară cu strîngerea garniturii în exploatare $q_{exp} = 2 . m . p$. Dacă $q_{opt} < 2 . m . p$ se ia în calculul forţei de prestrîngere $q_{opt} = 2 . m . p$. În cazul în care $q_{opt} \geq 2 . m . p$, P_{so} se calculează cu q_{opt} rezultat din relaţia (2).

În continuare, se stabileşte forţa din şuruburi în condiţii de exploatare, ţinînd seama de efectul presiunii, temperaturii (diferite între faza de montaj şi faza de exploatare, precum şi între flanşe şi şurub) şi de elasticitatea elementelor componente ale asamblării.

Valoarea forţei din şuruburi este diferită la mijlocul flanşei (P_{s1}), faţă de colţurile acesteia (P_{s2}). Astfel, la mijlocul flanşei se calculează [1]:

$$P'_s = \frac{\Delta_t + \Delta_g - \Delta_f}{\lambda_s + \lambda_g + 2\lambda_f} \qquad (3)$$

Tabelul 1

DATE DE INTRARE

Notaţii	U.M.	Semnificaţia notaţiilor
		I. Dimensiuni geometrice
		a. *Dimensiunile corpului*
a	mm	lungimea corpului;
b	mm	lăţimea corpului;
h	mm	înălţimea corpului;
s	mm	grosimea corpului;
		b. Dimensiunile flanşei
h_f	mm	grosimea flanşei;
b_f	mm	lăţimea flanşei;
e_s	mm	distanţa dintre punctul de aplicaţie al forţei din şuruburi şi centrul de simetrie al flanşei;
e_g	mm	distanţa dintre forţa pe garnitură şi centrul de simetrie al secţiunii flanşei;
e_{sg}	mm	distanţa dintre axele şuruburilor şilinia medie a garniturii ($e_{sg} = e_g + e_s$);
θ_{flim}	rad	rotaţia limită a flanşei;
		c. Dimensiunile şuruburilor
d_s	mm	diametrul minim al şurubului;
l_s	mm	lungimea de calcul a şurubului;
t'	mm	pasul şuruburilor;
z	buc.	numărul şuruburilor;
		d. Dimensiunile garniturii
h_g	mm	grosimea garniturii;
b_g	mm	lăţimea garniturii;
		II. Parametrii de regim
p	N/mm^2	presiunea de calcul;
t	°C	temperatura de calcul;
t^o	°C	temperatura de montaj;
t_f	°C	temperatura flanşei;
t_s	°C	temperatura şuruburilor;
		III. Caracteristici termomecanice
σ_{af}	MPa	tensiunea admisibilă a materialului flanşei;
E_f	MPa	modulul de elasticitate al materialului flanşei;
α_f	grd^{-1}	coeficientul dilataţiei liniare pt. materialul flanşei;
σ_{aso}	MPa	tensiunea admisibiă a materialului şurubului la temperatura de montaj;
σ_{as}	MPa	tensiunea admisibilă a materialului şurubului la temperatura de calcul;
α_s	grd^{-1}	coeficientul dilatării liniare pentru materialul şurubului;
E_s	MPa	modulul de elasticitate al materialului şurubului;
E_g	MPa	modulul de elasticitate al materialului garniturii;
σ_{ac}	MPa	tensiunea admisibilă a materialului corpului;
q_{max}	MPa	presiunea pe garnitură maximă;
q_{min}	MPa	presiunea pe garnitură minimă;
τ_{af}	MPa	tensiunea admisibilă la forfecare pt.flanşă;
E_c	MPa	modulul de elasticitate al materialului corpului;
$\Delta d = 1$	mm	creşterea diametrului şurubului d_s;
$\Delta S = 1$	mm	creşterea grosimii corpului s;

Tabelul 2

Nr. crt	.Relaţia de calcul	Observaţii
1	$\Delta_t = 2h_f[\alpha_f(t_f - t_o) - \alpha_s(t_s - t_o)]$	Termenii care intră în relaţiile de calcul sînt prezentaţi în tabelul 1
2	$\Delta_g = \frac{\lambda_g \cdot a \cdot b \cdot p}{2(a+b)}$	
3	$\Delta_f = (h \cdot h_f + a \cdot b \cdot \frac{b_f - 2e_g}{a+b}) \frac{\lambda_f \cdot p}{2 \cdot e_{sg}}$	
4	$\lambda_f = \frac{2(1+\mu) \cdot c \cdot (e_{sg})^2 \cdot b^2}{E_f \cdot J_k}$	
5	$\lambda_g = \frac{h_g}{E_g \cdot b_g}$	
6	$l_s = \frac{l_s \cdot t'}{E_s A_s}$	

şi

$$P_{s1} = P_{so} + P'_s \quad (4)$$

iar la colţul flanşei

$$P_s'' = \frac{\Delta_t + \Delta_g}{\lambda_s + \lambda_g} \quad (5)$$

şi

$$P_{s2} = P_{so} + P_s'' \quad (6)$$

În relaţiile (3 - 6) Δ_t , Δ_g , Δ_f sînt deformaţiile datorită temperaturii diferite la care lucrează şurubul şi flanşa, deformaţia garniturii datorită presiunii de lucru şi deformaţia flanşei datorită presiunii. Mărimile Δ_t, Δ_g şi Δ_f se determină cu relaţiile din tabelul 2 [1].

În condiţiile în care forţele din şuruburi sînt diferite la mijlocul flanşei faţă de colţurile acesteia, tot diferite sînt şi forţele pe garnitură:

-la mijlocul flanşei:

$$F_{g1} = P_{s1} - \frac{a.b.p}{2(a+b)}; \quad (7)$$

la colţul flanşei:

$$F_{g2} = P_{s2} - \frac{a.b.p}{2(a+b)}; \quad (8)$$

În relaţiile (7 - 8) a şi b sînt dimensiunile cutiei (lăţimea şi respectiv lungimea); p-presiunea de calcul; P_{s1}, P_{s2} forţe în şuruburi.

Calculul, în contin uare, se face cu relaţiile medii:

$$P_{smed} = 0{,}5\,(P_{s1} + P_{s2})$$

$$F_{gmed} = 0{,}5\,(F_{g1} + F_{g2}) \quad (9)$$

şi luînd în consideraţie încărcările pe contur ale flanşei (care apar la desfacerea legăturii dintre flanşă şi peretele corpului), figura 3, [1]:

$$N = \frac{a.b.p}{2(a+b)}; \quad (10)$$

$$Q = \frac{h.p}{2}; \quad (11)$$

unde h este înălţimea cutiei paralelipipedice, se calculează valoarea momentului M_1, care solicită flanşa:

$$M_1 = P_{smed} \cdot e_s + F_{gmed} \cdot e_g + 0{,}5 \cdot N \cdot b_f + 0{,}5 \cdot Q \cdot h_f \quad (12)$$

În relaţia (12) e_s este distanţa de la axa şurubului la centrul de simetric al flanşei; e_g - distanţa de la linia medie a garniturii la centrul de simetrie al flanşei; b_f şi h_f - lăţimea şi respectiv grosimea flanşei.

3. B l o c u l a l III - l e a (Fig. 1-e,f) -Verificarea rezistenţei şuruburilor flanşei şi a îmbinării dintre flanşă şi corp, cuprinde mai multe etape:

a. Verificarea rezistenţei şuruburilor

Se determină tensiunea din şuruburi cu relaţia:

$$\sigma_s = \frac{P_{s2} \cdot t'}{A_s} \quad (13)$$

în care P_{s2} este forţa din şuruburi; t' -pasul şuruburilor şi A_s aria secţiunii unui şurub calculată cu d_s -diametrul minim al şurubului.

Se compară σ_s cu tensiunea admisibilă σ_{as}. Dacă $\sigma_s \leq \sigma_{as}$ condiţia de rezistenţă esta împlinită; se trece la verificarea tensiunii în şuruburi în condiţii de prestrîngere :

$$\sigma_{so} = \frac{P_{so} \cdot t'}{A_s} \quad (14)$$

Dacă $\sigma_{so} \leq 1{,}35\ \sigma_{as}$ se continuă calculul; dacă $\sigma_{so} > 1{,}35\ \sigma_{as}$ se face un salt la T , se măreşte diametrul şurubului şi se reia calculul de la B .

b. Verificarea rezistenţei flanşei şi a îmbinării sudate dintre flanşă şi peretele cutiei

Pentru a stabili tensiunile din flanşe şi din îmbinarea sudată, se calculează unghiul de răsucire al flanşei, după cum urmează:

-la prestrîngere:

$$\theta_{fo} = \lambda_f \frac{P_{so}}{e_{sg}} \quad (15)$$

-în exploatare:

$$\theta_f = \lambda_f \frac{M_1}{(e_{sg})^2} \quad (16)$$

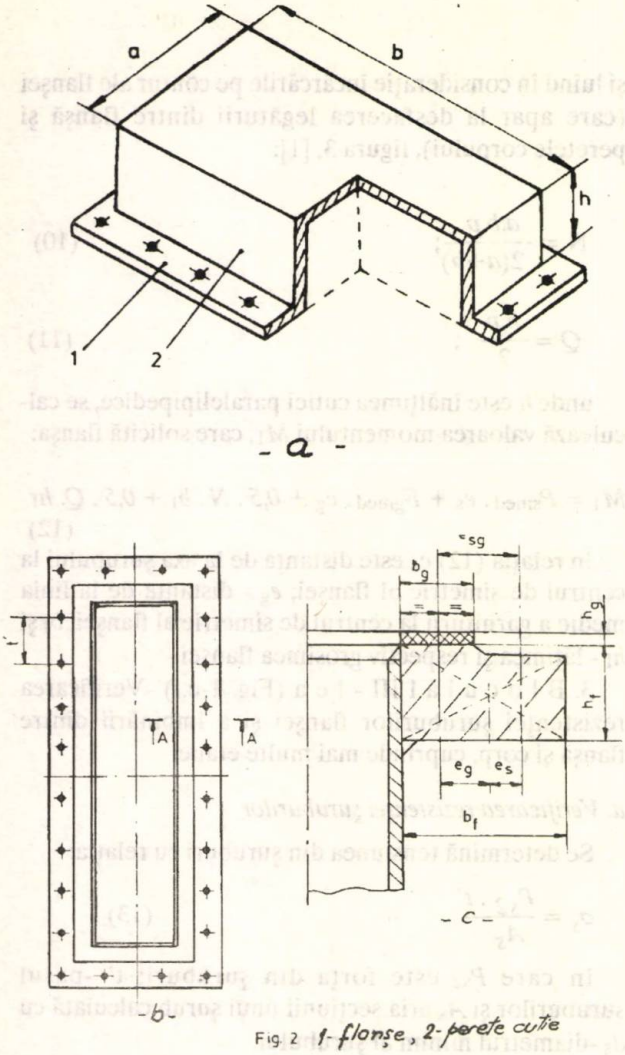


Fig. 2 1- flanşe, 2- perete cutie

Se alege valoarea maximă dintre valorile rezultate din relaţiile (15) şi (16) şi se trece la calculul tensiunilor:

-tensiunea de forfecare a flanşei:

$$\tau = \frac{E_f \cdot J_k \cdot \theta_{fmax}}{1{,}3 \cdot b \cdot W_k} \qquad (17)$$

în care:

$$W_k = \frac{b_f \cdot h_f^2}{\eta_2} \quad ; \quad J_k = \eta_3 \cdot n \cdot h_f^4 \qquad (18)$$

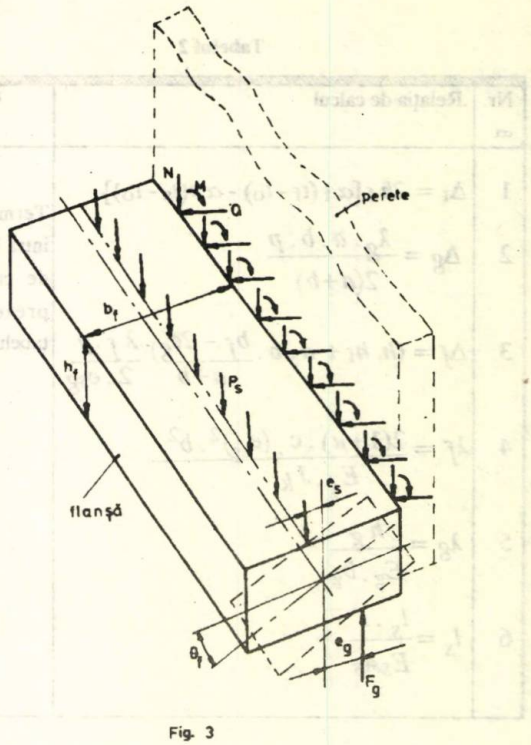


Fig. 3

reprezintă modulul de rezistenţă şi respectiv momentul de inerţie la răsucire al flanşei, iar η_2, η_3 coeficienţii prezentaţi în tabelul 3, în funcţie de $n = b_f / h_f$ [5];

-tensiunea admisibilă din îmbinarea flanşei dreptunghiulare cu peretele cutiei $\sigma_{sfc} = 2{,}5\,\sigma_{ac}$[1], admiţându-se apariţia unor deformaţii plastice locale;

-tensiunea din îmbinarea flanşei cu peretele cutiei [1]:

$$\sigma = \sigma_Q + \sigma_\theta \qquad (19)$$

unde:

$$\sigma_Q = \frac{Q}{s}$$

$$\sigma_\theta = \frac{\omega \cdot E_c \cdot s \cdot \theta_{fmax}}{0{,}91 \cdot h} \qquad (20)$$

În relaţiile (19) şi (20) s este grosimea pereţilor cutiei, h-înălţimea şi E_c modulul de elasticitate al materialului cutiei.

Tabelul 3

$n = b_f/h_f$	1	1,5	2	3	4	6	8	10
η_2	4,81	4,33	4,07	3,74	3,55	3,35	3,26	3,3
η_3	0,140	0,196	0,229	0,263	0,281	0,299	0,307	0,313

Se compară rezultatele obţinute cu cele admisibile:

-dacă $\tau \leq \tau_{af}$ şi $\sigma \leq \sigma_{sfc}$ condiţiile de rezistenţă sînt îndeplinite şi se trece la verificarea rigidităţii flanşei;

-dacă $\tau > \tau_{af}$ se măreşte grosimea flanşei cu Δh = 1mm şi se reia calculul de la D ;

-dacă $\sigma > \sigma_{sfc}$ iar $\sigma_Q > \sigma_\theta$, se măreşte grosimea cutiei cu Δs = 1mm şi se reia calculul de la D ;

-dacă $\sigma > \sigma_{sfc}$ iar $\sigma_Q \leq \sigma_\theta$, se introduc nervuri pe latura mare a flanşei; se dimensionează nervura din condiţii de rezistenţă după ramura 5 a organigramei (dimensiunile nervurii sînt prezentate în figura 4), se recalculează dimensiunea laturii mari a flanşei şi se reia calculul de la D

4. B l o c u l a l IV - l e a (Fig. 1-f) Verificarea rigidităţii şi etanşeităţii asamblării cu flanşe, cuprinde două etape.

a. Verificarea rigidităţii flanşei dreptunghiulare

Se compară valoarea maximă a unghiului de răsucire a flanşei cu unghiul limită ,θ_{flim} :

-dacă ,$\theta_{fmax} \leq \theta_{flim}$, se trece la verificarea etanşeităţii asamblării cu flanşe;

-dacă $\theta_{fmax} > \theta_{flim}$ se adoptă construcţia flanşei cu nervuri pe latura mare, se dimensionează nervura după ramura 5 a organigramei, se stabileşte dimensiunea de calcul a laturii mari a flanşei şi se reia calculul de la D.

b. Verificarea etanşeităţii asamblării

Dacă condiţia de rigiditate este verificată, se trece la verificarea etanşeităţii asamblării. Se calculează mai întîi presiunea pe garnitură în exploatare:

$$q_1 = \frac{F_{g1}}{b_g} \qquad (21)$$

în care F_{g1} este forţa pe garnitură la mijlocul flanşei, calculată cu relaţia (7) şi b_g - lăţimea garniturii de etanşare.

Se iniţializează $q = q_1$ şi se compară q cu valoarea minimă (q_{min}) şi cu valoarea maximă (q_{max});

-dacă $q < q_{min}$ şi în acelaşi timp $q < m_p$ se adoptă o altă valoare pentru strîngerea optimă (1,25 . q_{opt}), se compară noua valoare cu q_{max} şi se reia calculul de la R ;

-dacă $q \geq q_{min}$, $q \geq m_p$ şi $q \leq q_{max}$, etanşeitatea este verificată, se afişează d_s, h_f, b_g, θ_{fmax} şi se opreşte calculul;

-dacă $q \leq q_{min}$, $q \geq m_p$ şi $q \geq q_{max}$, etanşeitatea nu se verifică şi se ia o nouă decizie asupra garniturii, în sensul schimbării acesteia cu alta corespunzătoare.

5. B l o c u l a l V - l e a (Fig. 1-g), cuprinde dimensionarea nervurilor în cazul în care aceasta este necesar. Se calculează lăţimea nervurii $h_{n\ min}$ (fig. 4) din condiţia de rezistenţă la încovoiere, datorită momentului M_1 (rel.12), care acţionează pe talerul flanşei. Apoi, se stabileşte grosimea nervurii $s_{n\ min}$ şi

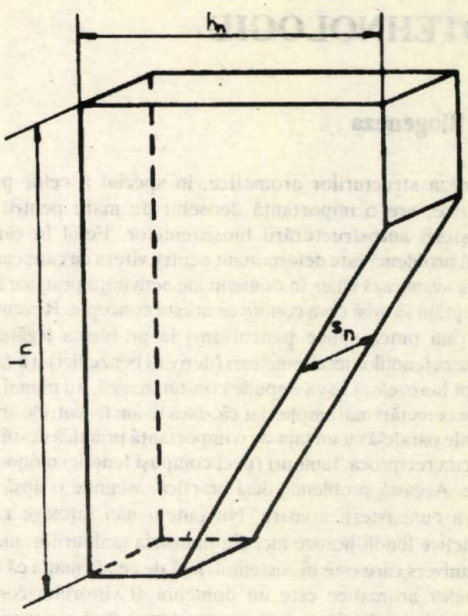


Fig. 4

lungimea acesteia l_n, din condiţii geometrice; $\sigma_{lim} = \sigma_{af} / K_\sigma$ cu $K_\sigma = 2{,}5$.

Lăţimea h_n aleasă pentru nervură rezultă făcînd comparaţia dintre $h_{n\ min}$, calculat şi lăţimea maximă admisă din condiţii geometrice (lăţimea flanşei b_f). Dacă $h_{n\ min} \leq b_f$, se ia $h_n = h_{n\ min}$, iar în cazul în care $h_{n\ min} > b_f$ se ia $h_n = b_f$.

În ceea ce priveşte grosimea nervurii se calculează $s_{n\ min} = h_n/10$ şi se compară $s_{n\ min}$ cu 0,5 s. Dacă $s_{n\ min} \leq 0{,}5$ s se ia $s_n = s_{n\ min}$, iar în cazul $s_{n\ min} > 0{,}5$ s, se ia $s_n = 0{,}5$ s.

Dimensiunile nervurii h_n, s_n şi l_n fiind stabilite, se reia calculul de la D , cu o nouă dimensiune pentru latura mare a flanşei $b/(z_n+1)$; deci pentru o nervură ($z_n = 1$) se ia $b/2$, iar pentru două nervuri ($z_n = 2$), se reia calculul de la D cu $b/3$ etc. Se adaugă nervuri pînă ce condiţiile de rezistenţă, rigiditate şi etanşeitate sînt verificate.

Aplicaţiile privitoare la metoda de calcul şi programul de calcul vor fi prezentate într-o lucrare viitoare.

Bibliografie

1. PERTEV, L.P., MARCENCO, P.S., Himicescoe i neftianoe maşinostroienie, nr. 10, 1987, p.17.
2. KLAPP, E., "Apparate-und Aulagentechnik", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, NY, 1980, p.520.
3. Swedish Pressure Vessel Code, 1967, cap. 26 (Flat rectangular, square or elliptic covers).
4. TUCKMANTEL, H.J., Konstruktion, 33, (1981) H2, p.65-70.
5. BUZDUGAN, G., Rezistenţa materialelor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974.
6. ***Prescripţii tehnice pentru proiectarea, execuţia, instalarea, exploatarea, repararea şi verificarea recipientelor stabile sub presiune - C4-83, Colecţia ISCIR, Bucureşti.
7. PONOMARIOV, S.D. ş.a., "Calculul de rezistenţă în construcţia de maşini", II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963.
8. TACĂ, C. şi PĂUNESCU M., Rev. Chim. 41, nr.7-8, 1990, p.629.

Intrat în redacţie: 21. V. 1990.

BIOTEHNOLOGIE

VIII. Biogeneza

Biogeneza structurilor aromatice, în special a celor propriu-zis aromatice, are o importanţă deosebit de mare pentru procesul cunoaşterii autostructurării biosistemelor. Felul în care privim această problemă este determinant pentru viteza cu care cunoaşterea noastră avansează chiar în domenii ale activităţii practice la care nu ne aşteptăm să aibă ceva comun cu aceste concepte. Revenind foarte puţin (am putea spune punctiform) la problema legăturii dintre biogeneza fenolilor mononucleari (derivaţi benzenici) şi a zaharurilor (de fapt hexozelor) se va impune constatarea că, nu numai că ducem lipsă de cercetări mai ample, dar că, dacă le-am fi avut, ele ar fi avansat pe o linie paralelă cu un fapt de o importanţă practică destul de mare: conversia reciprocă, taninuri (deci compuşi fenolici mononucleari) - hexoze. Această problemă, deşi practică, ascunde o lipsă destul de gravă a cunoaşterii noastre. Nu putem nici înţelege raporturile biogenetice fenoli-hexoze nici din industria taninurilor, nici din acel mare univers care este biosistemul. Iată de ce afirmaţia că biogeneza sistemelor aromatice este un domeniu al viitorului constitue un adevăr ineludabil. Din această situaţie derivă, însă, şi necesitatea unei anumite abordări sistematice a chestiunii. Este raţiunea pentru care este necesar să se revină la sistemele heteroaromatice mononucleare. Un asemenea sistem, sistemul piridinic, este de o mare importanţă, fapt pe care lucrarea anterioară l-a sugerat în linii mari. În orice caz, chimia organică face în multe situaţii paralela benzen-piridină, folosind primul termen al acestei comparaţii (benzenul) ca model fundamental, de referinţă, pentru caracterizarea celui de-al doil a (piridina). În raport cu această concepţie, ar fi, prin urmare, interesant să fie observată şi poziţia biosistemelor.

Această poziţie poate fi caracterizată prin mai multe elemente care conduc, fiecare, la unele concluzii despre care se va vorbi la locul potrivit în cele ce urmează. O primă constatare asupra celor două tipuri de compuşi (benzenici şi piridinici) este aceea că ambele sisteme aromatice de bază apar în formă liberă şi nesubstituită în natură. În cazul piridinei există chiar un fapt care poate fi calificat cel puţin ca interesant: în unele situaţii se acumulează în cantitate de peste 2% din greutatea uscată a producătorului (**Aplopappus hartwegii**).

Există prin urmare o anumită inerţie a întregului proces autobiogenetic, atît la benzen, cît şi la piridină, care face să apară situaţii în care sistemul de bază este produs în cantităţi apreciabile, deşi în momentul de faţă, nu se cunosc raţiunile pentru care o asemenea producţie ar fi utilă. Mai precis vorbind, formarea acestor sisteme poate fi utilă în sensul utilităţii căii metabolice care le generează, mai curînd totuşi decît ar fi utili compuşii înşişi.

Ce anume, în mod concret, ar face utile în momentul de faţă aceste două substanţe, nu se poate spune, după cum, de asemenea, este deosebit de greu de spus care este raţiunea de a exista a căii metabolice producătoare. În această ultimă privinţă, ideea cea mai probabilă este că cei doi compuşi apar ca urmare a unor procese de tip catabolic, deoarece rolul derivaţilor lor funcţionali este foarte evident (aceasta nu însemnează, însă, că este şi cunoscut pînă în cele mai mici amănunte).

Dacă această presupunere este corectă, urmează că în această situaţie concretă ne aflăm în faţa unei posibilităţi materiale de a realiza, prin biodegradare, biotehnologiile producerii celor doi compuşi. Inutil să se mai sublinieze deosebita greutate a proceselor biodegradative în economia generală a metabolismului acestor compuşi. Trebuie atrasă atenţia asupra faptului că rezultatele practice nu vor putea deveni decisive pînă în momentul în care vor apare studii temeinice de biochimie sistematică, paleobiochimie, sistematica bioproducătorilor, biomodelare etc.

Un alt element al biogenezei acestor compuşi este cel referitor la existenţa derivaţilor total hidrogenaţi ai celor doi compuşi, respectiv, ciclohexanul şi piperidina. În această privinţă survine o primă diferenţă majoră, în sensul că, în cazul benzenului, nu se poate vorbi de existenţa derivatului hidrogenat, în timp ce, în cazul piridinei, existenţa piperidinei este un fapt notoriu (de exemplu ea apare în **Nicotiana tabacum**). Acest fapt este deosebit de semnificativ sub raportul biogenezei acestor compuşi. În cazul benzenului, formarea ciclohexanului ar trebui să decurgă prin hidrogenarea sistemului aromatic, inversînd într-un anumit fel formarea sa, în timp ce în cazul piridinei se cunosc unele variante ale biosintezei, care pornesc tocmai de la derivaţii hidrogenaţi către cei dehidrogenaţi.

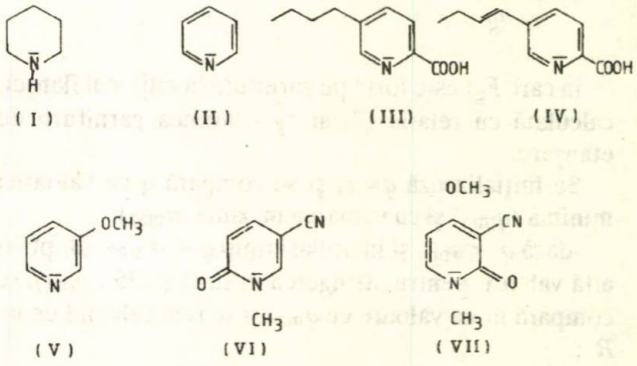
Un alt element tot de tip biogenetic este şi cel referitor la existenţa, în cazul benzenului, a derivatului saturat hexahidroxilic, care se poate spune că exprimă în unele situaţii o condiţie mai mult sau mai puţin obligatorie a formării benzenului (mai exact a derivaţilor săi).

Inutil să se mai amintească faptul că, în cazul piperidinei, acest lucru nu este logic (şi ceea ce nu este logic din punct de vedere chimic, în natură nu are loc), căci ar însemna pentru cele două poziţii vecine cu atomul de N o stare carbonilică semiacetalică (de o instabilitate destul de mare). În fine, pentru atomul de N nici nu se mai pune problema, ar însemna un grad de oxidare cel puţin bizar pentru circumnstanţele fiziologice curente.

În privinţa aceasta, a inexistenţei derivaţilor polihidroxilici ai piperidinei, ar mai fi de reţinut faptul destul de interesant, că, deşi în cazul fenolilor monohidroxilici (deci derivaţilor benzenici) există în raport cu zaharurile o legătură genetică evidentă, în cazul piridinei o asemenea legătură este drastic exclusă, deşi aminozaharuri există. Ceva mai mult, aceste aminozaharuri apar în cadrul unor procese dintre cele mai specializate, adică izomerizări, deci, procese în care finalitatea structurală este evidentă. Majoritatea acestor aminozaharuri are şi o substituţie nu numai foarte caracteristică (2-aminozaharuri), dar şi foarte contrară formării structurii piridinice. Pentru a putea apărea o asemenea structură ar trebui să se formeze compuşi (fie ei hexoze sau pentoze) cu structură 5-aminoaldozică, ceea ce nu se constată în realitate. În fine, este evident că într-o asemenea situaţie, pentru a se ajunge la aromatizare, deshidratarea ar trebui să decurgă (global) în sensul 1-5.

Trebuie reţinut, de asemenea, şi faptul că odată cu apariţia heteroatomului apar pentru sistemul heterociclic o serie de complicaţii structurale deosebite ale căror semnificaţii nu sînt întotdeauna uşor de înţeles.

O anumită exemplificare a acestui fapt este ilustrată în schema 1.



(I) (II) (III) (IV)

(V) (VI) (VII)

După cum se observă, în afară de compuşii (I), piperidina (găsită în **Nicotiana tabacum**), şi (II), piridina (găsită în **Atropa belladonna, Aplopappus hartwegii şi Quisqualis sinensis**), următorii 5 sînt total deosebiţi. Compusul (V), 3-metoxipiridina (găsită în **Thermopsis vhombifolia şi Equisetum arevense si palustris**), are o substituţie în poziţia 3 (ca la nicotinamidă). În această situaţie trebuie remarcat faptul că metilarea elimină posibilitatea distrugerii stării aromatice prin blocarea echilibrului cetoenolic în poziţie enolică (singura compatibilă cu structura aromatică).

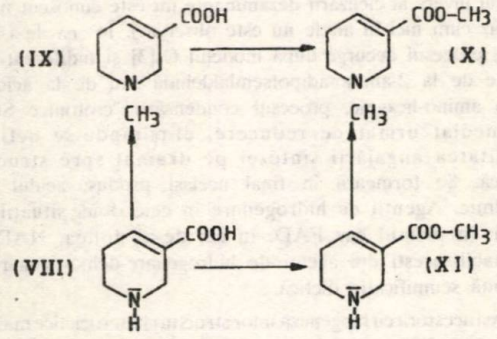
Este de asemenea semnificativă apariţia compusului în **Equisetum**, un tip de taxon care îşi face loc spre noi dintr-un trecut geologic foarte îndepărtat şi purtînd şi alte particularităţi biochimice interesante (un anumit metabolism al siliciului, un anumit metabolism al acizilor tricarboxilici etc.).

Următorii compuşi: (VI), midiflorina (găsită în **Trewia nudiflora**), şi (VII), ricinina (găsită în **Ricinus communis**), se caracterizează printr-o serie de trăsături comune: prezenţa în poziţia 3 a grupei CN (întocmai ca la nicotinamidă), care, de fapt, este forma deshidratată a grupei - $CO-NH_2$; prezenţa unei grupe CH_3 la atomul N (altfel spus, o legătură numită în altă parte "de tip glicozidic"), această metilare fixînd de astă dată definitiv echilibrul ceto-enolic al grupei OH din poziţia orto în favoarea formei cetonice, deci cu eliminarea hotărîtă a stării aromatice. Diferenţa cea mai mare (în afara poziţiei grupei CO) între compuşii (VI) şi (VII) se manifestă la nivelul poziţiei 4 (aceea care la nicotinamidă joacă rolul esenţial de situs catalitic de fixare a ionului H^+). În această poziţie, compusul (VII) prezintă o grupare metoxil.

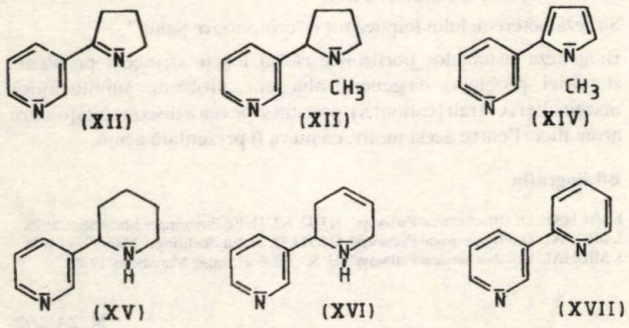
Deci nu numai că poziţia 4 este substituită, dar, ceva mai mult, substituentul plasat reprezintă un caz de metilare enolizantă ("aromatizantă") după cum în aceeaşi problemă substituentul din poziţia 1 (la atomul de N) reprezintă, din contra, un caz de metilare ("cetonizantă", "hidrogenantă", "saturantă", antiaromatică).

În fine, compuşii (III) şi (IV), respectiv acizii dehidrofuzarinic şi fuzarinic (ambii găsiţi în **Gibberella fujikuroi şi Fusarium lycopersicum**, primul şi în **F. heterosporum şi vasinfectum**) au, de asemenea, unele particularităţi interesante: ocuparea poziţiei 3 cu o catenă alchilică şi prezenţa, în poziţia 5, a unei grupe COOH. Aceasta din urmă determină pur şi simplu o situaţie deosebită pentru cei doi compuşi: existenţa posibilităţii de formare a unui amfion (printr-un fenomen de prototropie). În acest fel, molecula se găseşte structurată în două zone întocmai ca în cazul detergenţilor ambionici: o zonă hidrofilă, zonă opusă a radicalului alchilic. Revenind asupra compuşilor (V), (VI) şi (VII), unde, în pofida unei diversităţi structurale apreciabile, se constată un element comun, metilarea, trebuie semnalat că acest proces este destul de frecvent în metabolismul compuşilor piridinici şi piperidinici.

Un alt exemplu deosebit de elocvent este cel al compuşilor (VIII), guvacina, (IX), arecaina, (X), arecolina şi (XI), guvacolina, toţi găsiţi în **Arecha-catechu** (schema 2). De prisos să mai spunem că însuşi faptul prezenţei comune în acelaşi producător este o dovadă a unor raporturi genetice exprimate prin procesul metilării (vezi săgeţile din schema 2).



Despre vechimea metabolismului acestor compuşi o anumită sugestie o poate constitui procesul modificaţiei, ale cărui implicaţii informaţionale sînt notorii. Începînd cu compusul (VI), poate chiar cu (III), (IV) şi (V), există o continuitate structurală exprimată prin substituţia poziţiei 3. Aceasta se manifestă, după cum s-a văzut, atît



la derivaţii piperidinici, cît şi la cei piridinici, astfel încît o anumită tendinţă de a considera această situaţie drept caracteristică metabolică generală pare să nu fie întru totul greşită. Tot în acest sens pare să pledeze şi existenţa compuşilor din schema 3, găsiţi toţi în **Nicotiana tabacum.**

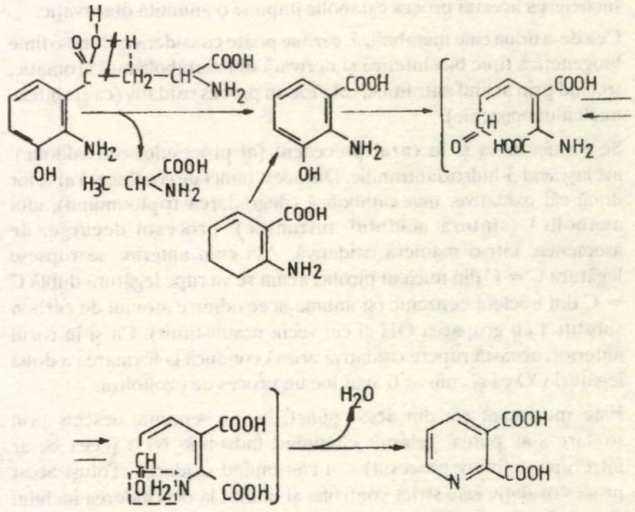
După cum se observă, este vorba în mod exclusiv de compuşi derivaţi de la piridină 3–substituită. Compuşii respectivi, în ordinea prezentării lor, sînt: (XII), miosmină (găsită în **N. tabacum**), (XIII), nicotină (găsită în **Nicotiana sp., Equisetum sp., Lycopodium sp.** etc.), (XIV), nicotirină (găsită în **N. tabacum** şi **glutinosa**), (XV), anabasină (găsită în **Anabasis aphylla şi N. tabacum şi glutinosa**), şi (XVII), izonicoteina (găsită în **N. tabacum**).

În legătură cu nicotina trebuie făcută remarca largii sale răspîndiri şi a faptului că se găseşte în taxani cu o poziţie deosebit de interesantă (Licopodiaceae, Equisetaceae, Solonaceae etc.).

În privinţa compusului (XVII), izonicoteina, este evident că este un β- dipiridil. Totodată, revenind la analogia cu sistemul benzenic, trebuie să se reţină că pînă în prezent nu se poate vorbi în natură despre compuşii din seria bifenilului de tipul compuşilor (XV), (XVI) şi (XVII) (din seria dipiridilului). În general vorbind, pentru piridină este mult mai pronunţată tendinţa de separare a sistemului aromatic (ea pare să predomine asupra tendinţei de sinteză a derivaţiilor substituiţi) şi totodată mult mai constantă, tendinţa unei substituţii specializate, poziţia 3 (de preferinţă în secvenţa C-N, dar acceptînd şi C-O, mult mai rar C-C sau chiar O-C).

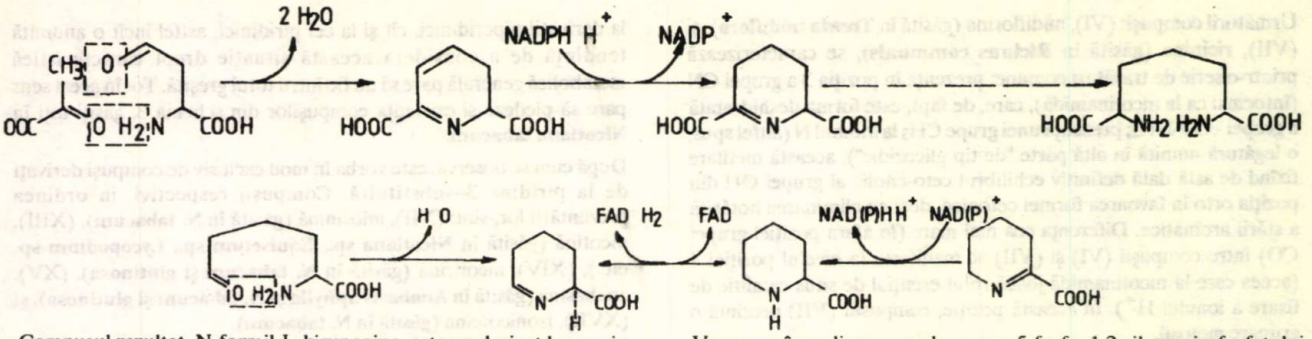
Cel mai interesant aspect rămîne, însă, biogeneza propriu-zisă a structurii piridinice. În această privinţă, se impune încă de la început observaţia că, cel puţin din datele de care dispunem pînă acum, problema biogenezei se pune din două puncte de vedere: biogeneza nucleului piridinic şi biogeneza derivaţilor piperidinici.

În privinţa biogenezei derivaţilor piridinici, cel puţin aşa cum reiese ea din procesul formării nicotinamidnucleotidului, compusul, să zicem, cel mai notoriu din categoria derivaţilor piridinei [1], situaţia apare ca deosebit de limpede (schema 4).



Acest proces este ferm ataşat metabolismului structurii aromatice a benzenului, astfel încît se poate afirma că, în asamblul său, procesul îmbracă o formă oxidativă. Există în principiu două variante care trec prin acelaşi intermediar, acidul antranilic. O primă variantă constă în degradarea oxidativă a triptofanului, printr-o secvenţă de procese bine cunoscute.

Într-o primă etapă, se produce ruperea oxidativă a legăturii duble C = C din nucleul pirolic. Enzima care catalizează acest proces, triptofan-2, 3-dioxigenaza, determină o rupere oxidativă a legăturii duble, înlocuind-o cu două legături C = O, un proces care aminteşte ozonoliza, din punctul de vedere al produsului de reacţie.



Compusul rezultat, N-formil-L-kirunenina, este un derivat benzenic, mai precis un derivat al N-formilanilinei. În poziţia orto faţă de gruparea formilamino, se găseşte un radical cetoalanil, -OC-CH_2-CH(NH_2)-COOH. În continuare, vor avea loc două procese care decurg în acelaşi sens, al simplificării structurii compusului: eliminarea hidrolitică a grupei formil de la atomul de azot (sub formă de H-COOH) precum şi eliminarea (de asemenea hidrolitică) a restului alanil. Acest ultim proces decurge de fapt în două etape. Această scindare este precedată de un proces oxidativ care introduce (cu participarea O_2, H_2O şi a NADPH.H^+) o grupare OH în cea de-a doua poziţie orto faţă de gruparea NH_2. Din acest proces reiese destul de pregnant rolul cheie al grupei NH_2, precum şi finalitatea generală a procesului (introducerea grupei OH s-ar fi putut produce şi după eliminarea radicalului alanil). Abia după formarea compusului hidroxilat la nucleu, 3-hidroxi-L-kinurenina, se produce eliminarea alaninei.

Acest ultim proces decurge de fapt în două etape. El constă, într-o primă fază, în hidratarea grupării carbonil în timp ce, în cea de-a doua fază, se produce procesul scindării unei molecule de alanină, deci un proces de eliminare a unei unităţi C_3. Sinteza nucleului benzenic precum şi cea a triptofanului sau a histidinei cunosc din plin procese în care se scindează sau se ataşează unităţi C_3. Uneori, aşa cum s-a văzut în cazul triptofanului, există cazuri în care se succed o eliminare şi o ataşare de unitate C_3. În acest caz, şcindarea este un proces de tip retroaldolic (o veche cunoştinţă în metabolismul aminoacizilor). Încheierea acestui proces catabolic impune o anumită observaţie.

Cea de-a doua cale metabolică, care se poate considera ca fiind o linie biogenetică tipic biosintetică şi derivată din metabolismul aromatic, trecînd prin acidul antranilic, este tot un proces oxidativ (ca şi sinteza nucleului benzenic).

Se formează ca şi în cazul precedent (al procesului retroaldolic), acelaşi acid 3-hidroxiantranilic. Din acest punct de confluenţă al celor două căi oxidative, una catabolică (degradarea triptofanului), alta anabolică (sinteza acidului antranilic), procesul decurge, de asemenea, într-o manieră oxidativă. Aşa cum anterior se rupsese legătura C = C din nucleul pirolic, acum se va rupe legătura dublă C = C din nucleul benzenic (şi anume aceea dintre atomul de carbon substituit cu gruparea OH şi cel vecin nesubstituit). Ca şi în cazul anterior, această rupere oxidativă are să conducă la formarea a două legături CO ca şi cum ar fi avut loc un proces de ozonoliză.

Este interesant că, din acest punct, inelul benzenic deschis prin oxidare s-ar putea "relaxa", eliminînd hidrolitic NH_3 (ceea ce ar întrerupe definitiv procesul) sau continuînd oxidarea. Totuşi acest proces oxidativ este strict controlat şi limitat la deschiderea inelului numai cît să se producă fenomenul inversiei şi condensării. Aşa cum se observă în schema 4, compusul oxidat suferă (pentru a se putea produce "crotonizarea Schiff", care duce la acidul chinolinic) o reacţie de izomerizare care ar presupune (în aparenţă) o curioasă rotaţie în jurul legăturii duble, cunoscută ca rigidă (nepermiţînd de obicei o asemenea rotaţie). În cazul de faţă ar trebui să se ţină seama şi de echilibrul de tip ceto-enolic în care este implicată grupa NH_2. În acest fel, izomerizarea devine posibilă fără dificultate. Singura problemă care se ridică rămîne aceea a lungirii stării de "inel deschis", fapt care impune, o dată mai mult, ideea că realizarea structurii aromatice piridinice este urmărită insistent cu conservarea unui model structural final, care depăşeşte un număr mai mare de alte sensuri de reacţie, refuzate perseverent în favoarea numai a celor care conduc la derivatul piridinic. Din acest punct, cursul sintezei nu mai are prea multe elemente interesante pentru sistemul piridinic, deja constituit.

Vor urma în ordine: o condensare a 5-fosfo, 1,2-ribozopirofosfatului (cu eliminarea consecutivă a acidului pirofosforic), decarboxilarea derivatului glicozidic al acidului chinolinic (cu eliminarea grupei COOH din poziţia orto faţă de heteroatom) şi, în final, derivatizarea grupei COOH rămase, care, în acest fel, devine - $CONH_2$ (cu participarea sistemului glutamină-acid glutamic). În fine, o ultimă remarcă asupra acestor sinteze a structurii piridinice: ca şi în cazul benzenului, procesul urmează modelul C_6. Această situaţie, în cazul derivaţilor piperidinici (şi piperidina însăşi se găseşte în natură), numai este singura întîlnită. Nu numai atît, dar în cazul derivaţilor piperidinici, caracteristică nu este oxidarea, ci, din contră, reducerea, hidrogenarea. Produsele cu legături duble, care ar putea duce la derivaţi piridinici, fiind prompt hidrogenaţi. Procesele biogenetice respective fac parte fără excepţie din categoria proceselor catabolice.

Aşa cum reiese din schema 5, se întîlnesc două situaţii: o sinteză de tip 2+4 [2] în care componenta C_2 este acidul piruvic (COOH nu este considerat decît ca substituent),iar componenta C_4 este un derivat carbonilic (acesta aminteşte radicalul aminoacidic substituent din α- kinurenină). "Crotonizarea Schiff" dublă, care urmează, duce la un derivat o,o'- dicarboxilic în care absenţa unei singure legături duble (există deja două rezultate din condensare) desparte sistemul de starea aromatică, piridinică. Urmează imediat hidrogenarea compusului cu eliminarea legăturii duble C = C. În acest fel, starea aromatică a fost respinsă. Procesele care decurg în continuare nu numai că elimină şi ultima legătură dublă, dar în unele situaţii duc chiar la deschiderea aminantă a nucleului piperidinic, urmată de formarea acidului diaminopimelic (procesul invers al ciclizării dezaminante nu este cunoscut nici în acest caz cum nici în altele nu este observat). În cea de-a doua situaţie, procesul decurge după modelul C_6[3] şi indiferent dacă porneşte de la 2-amino-adipotsemialdehidă sau de la acidul 2 ceto, 6 amino-hexanic, procesul condensării "crotonice Schiff" este imediat urmat de reducere, eliminîndu-se definitiv posibilitatea angajării sintezei pe drumul spre structura piridinică. Se formează în final acelaşi produs: acidul α - pipecolinic. Agenţii de hidrogenare în cele două situaţii sînt diferiţi: în primul caz FAD, în cel de-al doilea, NAD(P). Indiscutabil, aceşti doi agenţi de hidrogenare-dehidrogenare au o anumită semnificaţie filetică.

Corelarea acestora cu biogeneza unor structuri heterociclice mai mici (pirolul şi pirolidina) ar fi interesantă, dar totuşi, nu este destul de relevantă avînd în vedere că respectivii compuşi, deşi constitue obiectul unor procese biogenetice, nu au, în sine, o importanţă metabolică deosebită. În mod conex, pentru pirol se poate aminti participarea sa la biogeneza unui sistem macroheterociclic aromatic, sistemul porfirinic. În această situaţie, precursorul important este un aminoacid, acidul aminolevulinic.

Sinteza heterociclului implică tot o "crotonizare Schiff".

Biogeneza sistemelor porfirinice ridică foarte stringent problema simetriei, problema biogenezei abiogene, problema subtituenţilor marginali şi centrali (cationici), precum şi pe cea a discotinuităţii stării aromatice. Pentru acest motiv, ea nu va fi prezentată acum.

Bibliografia

1. MICHAL, D., "Biochemical Pathways", H3, I2, K2, J1, Ed.Boehringer Mannheim, 1978.
2. MICHAL, G., "Biochemical Pathways", G4, H3, I3, J3, Ed.Boehringer Mannheim, 1978.
3. MICHAL, G., "Biochemical Pathways", J3, K3, Ed.Boehringer Mannheim, 1978.

M ZAMFIR

REORGANIZĂRI ÎN SECTORUL DE MANAGEMENT AL FIRMEI DU PONT

În cadrul firmei Du Pont s-au produs o serie de schimbări organizatorice în sectorul de management. Astfel, în loc de Comitetul Executiv (Executive Committee) este biroul directorial (Office of the Chairman) care are în componenţă un director şi patru colaboratori. S-au format, de asemenea, grupuri de vicepreşedinţi care răspund fiecare de cîte un domeniu. S-a organizat grupul operaţional (Operating Group) care cuprinde: un director, un director adjunct, un vicepreşedinte executiv şi mai mulţi vice-preşedinţi. Sarcina acestora este de a coordona activităţile, în funcţie de interesele generale ale firmei, de a face posibile schimburile de experienţă şi colaborări.

Schema de organizare mai cuprinde şi departamente, fiecare dintre acestea răspunzînd de un anumit domeniu de afaceri. Totodată s-a întreprins repartizarea pe zone geografice.

A fost numit un manager pentru Europa. Acesta are în subordine şapte directori pentru fiecare domeniu de activitate. A fost numit, de asemenea, un manager, pentru Germania.

Chemische Technik, 63, nr.5, mai 1991, p.195

L.P.

RESTRUCTURAREA INDUSTRIEI CHIMICE A REPUBLICII CEHE ŞI SLOVACE CU SPRIJIN DIN STRĂINĂTATE

Republica Cehă şi Slovacă a oferit acţiuni chiar şi partenerilor străini, pentru a putea restructura şi extinde întreprinderile cu profil chimic. Această operaţiune s-a întreprins şi pentru a se putea colabora cu parteneri străini.

Întreprinderea Litvinov

Întreprinderea Litvinov este cel mai mare complex petrochimic din ţară (cifra de afaceri 17 mrd. coroane), care produce etilenă 380 mii t/an şi urmează ca prin modificarea instalaţiei de cracare, să funcţioneze la întreaga capacitate. Această instalaţie consumă 120 mii t/an etilenă pentru producţia de polietilenă de joasă densitate, 50 mii t/an pentru producţia de etanol şi 35 mii t/an pentru etilbenzen. Se exportă 110 mii t/an etilenă în fosta R.D.G., 20 mii t/an în Polonia, 8000 t/an prin firma Petrimex, Benelux pentru Slovnaft, Bratislava (în schimbul polietilenei de joasă densitate) şi 5000 t/an în alte ţări. Este neclar dacă se va respecta contractul pe termen lung între Republica Cehă şi Slovacă şi fosta R.D.G. Printr-o reţea de conducte se va transporta etilenă la Neratovice pentru a se asigura producţia de PVC şi în viitor pentru instalaţia de producere a α-olefinelor cu o capacitate de 120 mii t/an, care se află în prezent în construcţie. Propilena se foloseşte în principal pentru producţia proprie (105 mii t/an pentru producţia de polipropilenă şi 40 mii t/an pentru producţia de oxo-alcooli). 20 mii t/an se folosesc în instalaţia pentru producerea de acrilaţi de la Sokolov. Pentru a se putea pune la punct producţia de polipropilenă există două alternative:

- reducerea capacităţii vechii instalaţii de tip Amoco cu capacitate de 105 mii t/an, destinată realizării de homopolimeri PP şi punerea la punct a unei instalaţii cu o capacitate de 60 mii t/an pentru producerea de copolimeri;

- scoaterea din funcţiune a vechii instalaţii şi construirea unei instalaţii noi pentru producerea de polipropilenă care să aibă o capacitate de 150 mii t/an şi care să fie construită după licenţă Himont, Amoco, Union, Carbide sau BASF. Varianta optimă se pare că o constituie cumpărarea unei licenţe aparţinînd unei societăţi mixte formate între Himont şi Montedison, situaţie în care instalaţia va funcţiona după procedeul Waltec.

Ar urma ca jumătate din producţia obţinută să fie vîndută de către această firmă mixtă iar cealaltă jumătate să fie compaundată într-o instalaţie specializată din Bayreuth aparţinînd firmei Himont.

Complexul Slovnaft (Bratislava)

Prin cooperare urmează să se asigure necesarul de materie primă (8 mil. t/an ţiţei) pentru că nu sînt suficiente importurile din U.R.S.S. Se duc tratative cu firma austriacă OMW (Schwechat) pentru a se face o racordare la reţeaua acesteia şi, de asemenea, se duc tratative pentru racordarea la reţeaua internaţională adriatică. Slovnaft are în vedere creşterea capacităţii de cracare de la 200 la 260 mii t/an pentru etilenă şi scoaterea din funcţiune a instalaţiei vechi de cracare care are capacitatea de 60 mii t/an. Se prevede, de asemenea, mărirea capacităţii pentru fenol pînă la 160 mii t/an şi începerea producţiei de polipropilenă cu o cantitate redusă de reziduu.

Uzina Moraske Chemicke

Urmează ca fabrica Marianske Hory să fie extinsă.

Deja se află în construcţie o instalaţie de producere a α-aminei cu o capacitate de 2000 t/an şi se prevede construirea unei instalaţii pentru producerea MDI cu o capacitate de 25 mii t/an. Se duc tratative cu firma BP Chemical pentru construirea unei instalaţii de acid acetic cu o capacitate de 80 mii t/an (investiţii necesare 1 mrd. coroane). Aceasta urmează să acopere necesarul instalaţiei Novaky specializată în producţia de acetat de vinil. Se vor investi 300 mil. coroane pentru protecţia mediului.

Complexul Sokolov

Acest complex este unul dintre cele mai moderne din ţară, avînd 1600 salariaţi şi o cifră de afaceri în 1990, de 70 mil.S. Se prevede o creştere a cifrei de afaceri, ajungîndu-se în 1996 la 100 mil.S. Acest complex prezintă interes pentru parteneri potenţiali cum ar fi: Dow Chemical, Union Carbide, Bayer, BASF şi Mitsubishi Petrochemical. Urmează să fie extinse următoarele linii de producţie:

- acid acrilic/acrilat; complexul construit la sfîrşitul anilor '70 de către Mitsubishi Petrochemical avea o capacitate de 20-25 mii t/an. Acesta urmează să fie extins, investindu-se 53 mil.S de către Mitsubishi Corp., Mitsubishi Petrochemical, J.G.C.Corp., prin noi capacităţi de 25 mii t/an acid acrilic şi 23 mii t/an compuşi acrilici. Astfel, va fi satisfăcută cererea pe piaţa internă şi externă în ceea ce priveşte lianţii, vopselele şi adezivii. În acest fel acest complex va ocupa primul loc în Europa de est;

- la sfîrşitul anului 1990, s-a prevăzut construirea unei instalaţii de apă oxigenată cu o capacitate de 4,5 mii t/an după licenţă Erikson.

Această instalaţie este racordată la o instalaţie pentru electroliza produselor clorurate; se are în vedere extinderea acestei instalaţii pînă la o capacitate de 20 mii t/an;

- în ceea ce priveşte agenţii de floculare, împreună cu firma americană "Cyanamid", s-a format societatea mixtă Ciansok. Se prevede comercializarea agentului de floculare produs de firmele americane, pe piaţa Republicii Cehe şi Slovace şi punerea în funcţiune în această ţară pînă în 1992, a unei instalaţii de acest tip cu o capacitate de 6000

t/an. O treime din producţie urmează să fie comercializată, iar restul se va ceda firmei Cyanamid pentru compensarea datoriilor faţă de aceasta.

Complexul chimic din Prevov

Acest complex este singurul producător de dioxid de titan din RSC. Se prelucrează 75-80 mii t/an ilmenit din Norvegia după procedeul sulfat şi se obţin 25 mii t/an pigment. Din această cantitate, un sfert se exportă în ţările vestice. Se prevede transformarea acestui complex în societate pe acţiuni.

În următorii doi ani se vor investi 100 mil. coroane pentru protecţia mediului. Împreună cu firma Fred Legros din Germania se va forma societatea Technocorp care se va ocupa de prelucrarea materialelor plastice.

Complexul chimic Dusla (Sala)

Se apreciază următoarele:

- înlocuirea instalaţiei vechi de electroliză a produselor clorosodice cu o capacitate de 30 mii t/an, funcţionînd pe bază de amalgam, cu o instalaţie cu membrane, cu o capacitate de 45 mii t/an. La punerea la punct a tehnologiei colaborează specialişti de la firmele Oronzio De Nora, Italia, Asahi Chemical, Japonia şi Uhde, Germania;

- construirea unui complex pentru producerea de compuşi cu magneziu (hidroxid şi oxid); azotatul de amoniu care rezultă ca produs secundar, urmează să fie vîndut ca îngrăşămînt;

- dublarea producţiei de uree-azotat de amoniu pînă în 1992, ajungîndu-se la 410 mii t/an; construirea unei instalaţii noi pentru amoniac care urmează să fie pusă în funcţiune în 1992;

- construirea, în colaborare cu cinci firme străine, a unor instalaţii pentru produse chimice din cauciuc;

- construirea unei instalaţii cu o capacitate de 4000 t/an agenţi de floculare, pe bază de acrilamidă, ce urmează să se importe din U.R.S.S.;

- extinderea instalaţiei existente de acetat de vinil de la o capacitate de 18 mii t/an la 25 mii t/an; acidul acetic necesar se va produce în ţară, pe bază de acetilenă.

Uzina Urxovy (Valasske Mezirici)

Singura uzină cocsochimică din RSC, dispune de cea mai mare instalaţie pentru obţinerea benzenului pe bază de cărbune din Europa (180 mii t/an); aceasta mai dispune şi de o capacitate de 37 mii t/an naftalină, 55 mii t/an anhidrină ftalică; 12 mii t/an antrachinonă, avîndu-se în vedere dublarea acestor capacităţi; nu se doreşte colaborarea cu firme străine în domeniul tehnologiilor care deja există în ţară. Se prevede o colaborare cu firma Cabot Corp. S.U.A. în ceea ce priveşte construirea unei instalaţii pe bază de negru de fum; instalaţia de acest gen, care funcţionează după licenţă U.R.S.S. şi care are o capacitate de 55 mii t/an va fi scoasă din funcţiune.

Complexul Lachema (Brno)

Acest complex specializat în producţia de mic tonaj şi de produse chimice de mare fineţe (produse pentru diagnoză, farmaceutice, produse chimice de laborator), cuprinde în structura sa şi pe unicul producător de acid citric din ţară (10 mii t/an, extindere la 15 mii t/an) care exportă 30% din totalul producţiei, exportul avînd o valoare de 3 mrd. coroane (176 mii $). Complexul Lachema este independent din 1988 şi în prezent se desprind din cadrul acestui complex, două fabrici: Fotochema (Hradec Kralove) şi Monokristaly (Turnov); aceasta are ca urmare o pierdere de 25% din cifra de afaceri. Se prevede colaborarea cu firme străine, după cum urmează:

- societatea mixtă Fomex (59% Autraco, Austria şi 39% Lachema, 10% doi alţi parteneri) a preluat activitatea de comerţ cu produse fotochimice;

- cu firma britanică MTM s-a încheiat un acord de cooperare comercială şi tehnică în ceea ce priveşte produsele chimice fine şi deosebite;

- ICI a încheiat un contract cu Lachema conform căruia, firma din RSC poate să producă şi să comercializeze "Beta-Blocker Tenormin";

- se vor încheia contracte cu parteneri străini în ceea ce priveşte produsele chimice pentru agricultură şi produsele farmaceutice.

Complexul Kaucuk (Kralupy)

Se prevede construirea unei instalaţii de hidrocracare cu capacitate de 1,5 mii t/an cu sprijin financiar şi know-how, din străinătate.

Spolana (Neratovice) şi Spolek (Usti n.L.)

În ambele fabrici se vor construi, cu ajutor din străinătate, instalaţii pentru electroliza clor-alcaliilor (150 respectiv 50 mii t/an).

SODB (Praga)

Această societate a fost fondată în 1989 fiind formată din VCHZ Synthesis (Pardubice 48%), Spolek (Usti, 27%), Chemapol (Praga 12%) cît şi din 31 de producători de materiale textile. Această societate exportă peste 10 mii t/an coloranţi (2/3 din totalul producţiei). Din 1990, această societate cuprinde şi patru parteneri străini. Societatea speră să poată vinde coloranţi pe piaţa americană şi se află în legătură cu firme americane specializate. Se doreşte formarea de societăţi mixte cu firmele Ciba Geigy şi ICI.

Chemika, Bratislava

Se va forma o societate mixtă cu firma Messer din Griesheim (filială a firmei Hoechst) şi se vor construi o serie de instalaţii pentru obţinerea de gaze tehnice. Firma germană va ceda tehnologiile sale, firmei din R.S.C. Firma Messer, Griesheim va participa la formarea unei alte societăţi mixte într-o altă ţară din Europa de est.

Chemprojekt, Praga

Firma din Praga are oferte de colaborare din partea firmelor ABB Lummus Crest şi Bechtel din S.U.A.

Chemische Technik, nr.3, mar.1991, p.126

L.P.

ACTIVITATEA FIRMEI HENKEL CHEMICALS LTD

Între firma Henkel Chemicals Ltd., Enfield, Marea Britanie şi ICI s-a încheiat un acord conform căruia firma Henkel să preia activităţile ICI din Marea Britanie şi Irlanda legate de prelucrarea metalelor. Astfel Henkel va ocupa primul loc în Europa în domeniul purificării metalelor şi tratamentului de suprafaţă.

Noua filială a firmei Henkel se va numi Division Metal Chemicals.

Firma ICI îşi vinde produsele pentru tratarea suprafeţelor, beneficiare fiind două firme americane şi anume, Amchem Products şi Parker Chemicals, înfiinţate în 1980 şi respectiv în 1987 care sînt filiale ale firmei Henkel şi au format în prezent o firmă mixtă sub denumirea Parker-Amchem.

Chemie Ingenieur Technik, 63, nr.3, mar.1991, p.A 178

L.P.

PARTICIPAREA FIRMELOR STRĂINE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN S.U.A

Companiile proprii domină în industria chimică din S.U.A., însă, participarea firmelor străine a crescut foarte mult după 1980.

În ceea ce priveşte vînzările, primele 50 firme includ 13 firme străine. Cele mai importante dintre aceste 13 sînt Hoechst şi BASF. Alte companii care şi-au mărit mult participarea în S.U.A. în anii '80 sînt firmele Bayer şi ICI.

Cu excepţia firmei Dainippon Ink & Chemical, companiile importante din Japonia au încă o poziţie bună în S.U.A., totuşi, nivelul activităţii acestora este în scădere. Cele mai mari firme japoneze au vînzări, pe plan mondial, în valoare de circa 5 mrd.$, în comparaţie cu 10-20 mrd.$, vînzările principalelor firme S.U.A. sau din Europa de vest. În plus, industria produselor chimice este considerată o industrie mai puţin strategică pentru Japonia decît, de exemplu, industria electronică şi cea a automobilelor. Transportul naval în industria chimică din S.U.A. va totaliza 195 mrd.$ la sfîrşitul anului 1990. Produsele de bază şi intermediarii chimici vor însuma aproximativ 1/3 din transporturi, în timp ce unele produse funcţionale, ca de exemplu, polimerii, chimicalele pentru agricultură şi acoperirile industriale vor însuma restul pînă la 100%. În perioada 1981-1988, investitorii străini au completat peste 800 de achiziţii în S.U.A., în chimicalele şi produse auxiliare, în timp ce investitorii din S.U.A. au completat mai puţin de 530 în afara ţării.

Hydrocarbon Processing, International edition, aug.1990, p.23

L.P.

IMPLICAŢIILE CRIZEI DIN GOLF PENTRU PIEŢELE MONDIALE DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Tensiunea care a urmat în urma invaziei Irakului în Kuwait afectează trei aspecte ale pieţelor de îngrăşăminte: preţurile, comerţul şi disponibilitatea produsului, proiectele.

Preţul mare la ţiţei înseamnă preţ mare pentru amoniac şi sulf şi costuri mari pentru energie. Impactul imediat al embargoului cu Irakul şi Kuwaitul ocupat, a fost perspectiva imposibilităţii, pe o perioadă lungă, a acestor ţări, de a exporta amoniac şi sulf. Regiunea Golfului a devenit o zonă din ce în ce mai importantă în ceea ce priveşte furnizarea de îngrăşăminte şi materii prime pentru acestea şi absenţa prevăzută a produsului din Kuwait şi Irak, în perioada imediat următoare, vă afecta piaţa totală. Kuwait, în prezent, are o capacitate de producţie de aproximativ 1 mil.t(N)/an amoniac, 800 000 t(N)/an uree şi 1,3 mil.t/an sulf recuperat.

Capacităţile de producţie ale Irakului includ 816 000 t(N)/an amoniac, 1,1 mil. t(N)/an uree, 400 000 t(P_2O_5)/an acid fosforic şi 898 000 t(P_2O_5)/an îngrăşăminte cu fosfor. Această ţară este de asemenea un furnizor principal de sulf, avînd o capacitate de 1 mil.t/an sulf Frasch şi aproximativ 800 000 t/an sulf recuperat.

În 1988, Kuwait, şi, respectiv, Irak au exportat 400 000 t N şi, respectiv, 175 000 t (N) îngăşăminte cu azot, reprezentînd 3,2% din comerţul mondial cu îngrăşăminte cu azot. În anul 1989, exportul de amoniac din Kuwait a crescut faţă de anul anterior, de la 119 000 t(N) în 1988, la 314 000 t(N) în 1989. S.U.A. au reprezentat piaţa cea mai importantă, importînd din Kuwait 116 000 t(N), sau 37% din totalul din 1989. China este cel mai mare importator de uree din Kuwait primind 447 000 t(N) sau 53% din exportul total. Irak a aprovizionat China cu aproximativ 511 000 t(N) uree în 1989.

În total, cele două ţări, Kuwait şi Irak, însumează o participare de aproximativ 11% pe piaţa mondială de import a ureei. Qatar, Emiratele Arabe Unite şi Arabia Saudită, de asemenea aprovizionează China cu o cantitate semnificativă de uree. În total, statele din Golful Arab au însumat un sfert din importul total al Chinei în 1989.

Piaţa mondială pentru amoniac şi îngrăşăminte cu azot s-a caracterizat, în anii recenţi, printr-un surplus al capacităţii aprovizionării faţă de cerere.

Absenţa materialului din Kuwait şi Irak va micşora acest stoc, însă, în viitorul apropiat, nu se prevede un efect profund asupra echilibrului pe piaţa mondială. China va trebui, probabil, să procure uree din alte surse, desigur la preţuri mai mari.

Irakul deţine zăcămintele cunoscute de sulf, cele mai mari, pe plan mondial şi a exportat în 1989 o cantitate de 1,39 mil.t., în timp ce Kuwait a exportat 546 000 t. Împreună, cele două, ţări, au însumat puţin sub 12% din livrările, pe plan mondial, de sulf nativ, care în 1989 au totalizat 16,67 mil.t/an. Egiptul a importat 304 000 t din Irak în timp ce producătorii de P_2O_5 din Iordania, Maroc şi Tunisia au importat 265 000 t, 49 000 t şi, respectiv, 155 000 t.

Kuwaitul a livrat, în acelaşi an, în principal, în India (152 000 t) în Maroc (125 000 t) şi în Tunisia (125 0[illegible]

Iordania este ţara cea mai dependentă de sulful din Irak şi Kuwait, în 1989, importînd numai din aceste două ţări. Cei mai importanţi furnizori de sulf nativ ai Marocului au fost: Canada (448 000 t), Polonia (150 000 t) şi Arabia Saudită (158 000 t), şi o structură asemănătoare a fost şi în Tunisia.

Totuşi, absenţa sulfului nativ din Irak şi Kuwait, se pare că afectează pieţele sulfului în două direcţii. În acest moment, pieţele au rămas liniştite şi majoritatea cumpărătorilor au încheiat, deja, contractele pentru a doua jumătate a anului 1990, la nivelul de preţ scăzut, de aproximativ 90 $/t. Furnizorii şi-au onorat ofertele lor iniţiale de preţ pentru a doua jumătate a anului şi, într-adevăr, majoritatea furnizorilor pe bază de contract şi-au asigurat clienţii prin contract pe termen lung.

Pieţele spot, totuşi, sînt mai puţin stabile şi se consideră că preţurile vor ajunge la 100 $/t f.o.b. Vancouver şi ex-Arab-Gulf.

Stocurile de sulf ale furnizorilor mari pe piaţa mondială, sînt în prezent estimate la 4 mil.t în Canada, 1.7 mil.t în Franţa şi 2 mil.t în Arabia Saudită - un total relativ mare.

Totuşi, Arabia Saudită nu este în situaţia de a putea participa pe pieţele de export, în momentul de faţă.

Fertilizer International, nr.289, sep.1990, p.43

L.P.

PERSPECTIVELE PRODUCŢIEI DE ÎNGRĂŞĂMINTE PE PLAN MONDIAL

Cererea totală pe plan mondial de alimente, în anii '90, pentru o populaţie care va fi de peste 6 mrd., va depăşi orice cifră comparabilă cu altă perioadă de 10 ani. Fermierii vor trebui să mărească producţia de recoltă cu 30% şi în acelaşi timp, să o diversifice. Toate acestea, însă, fără să se mărească suprafaţa cultivată, deci, va trebui să se producă mai multe cereale pe un hectar şi aceasta nu se poate decît prin creşterea productivităţii, a randamentelor, a utilizării mai eficiente a terenurilor disponibile, a capitalului şi a manoperei, alături de o responsabilitate, cît se poate de mare, în ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător.

Creşterea per-hectar a producţiei celor mai multe culturi, va fi obligatorie - de exemplu 200-250 buşel (1 buşel=36,3 l) porumb; 100-125 buşel-soia; peste 100 buşel grîu.

Aceste randamente înalte vor fi atinse, numai, prin dirijarea culturilor pentru obţinerea productivităţii economice maxime.

În decada următoare, se va produce o creştere a productivităţii de asemenea, a regiunilor slab-dezvoltate, unde populaţia se prevede să crească foarte mult. Studiile actuale prevăd o creştere de 90 mil. oameni în decada aceasta, numai în aceste zone, cifră care corespunde cu actuala populaţie a Europei de est. Mai multă populaţie necesită mai multă hrană şi, de data aceasta, şi de mai bună calitate. Va creşte cererea de cereale şi produse din carne, care va înlocui hrana pe bază de orez a milioanelor de oameni pe plan mondial.

Creşterea producţiei de cereale se va realiza, în mare parte, prin creşterea substanţială a utilizării îngrăşămintelor cu azot, fosfor şi potasiu. IMC Fertilizer a dezvoltat recent proiecte cuprinzătoare, materializate prin patru surse nutritive principale: azot (sau amoniac), îngrăşăminte cu fosfor, rocă fosfatică şi săruri de potasiu. Scopul acestor proiecte este anticiparea nivelului capacităţilor de

îngrăşăminte care va trebui atins pînă în anul 2000.

Două obiective cheie au fost stabilite: costurile noilor capacităţi şi nivelul preţurilor care pot fi fixate pentru a suporta astfel de investiţii.

Studiul prevede o creştere a capacităţilor de 25,6 mil.t/an amoniac pe plan mondial, pînă în anul 2000. Pe baza unui cost estimativ al construcţiei de 890 $/t în S.U.A. pentru o instalaţie cu capacitate de 600 000 t/an amoniac/uree, această nouă capacitate poate necesita o investiţie de ≈ 23 mrd.$.

În ceea ce priveşte fosfaţii naturali, studiul firmei IMC Fertilizer arată că va fi necesar un plus de capacitate de 8,1 mil.t/an P_2O_5 pînă în anul 2000. Pe baza estimărilor, investiţiile medii pentru un complex nou de îngrăşăminte cu fosfor şi acid fosforic cu o capacitate de 850 000 t/an P_2O_5 sînt de 640 $/t, astfel încît necesarul de investiţii pentru a atinge această cerere poate fi mai mare de 5,2 mrd.$. Creşterea cererii prevăzută pentru roca fosfatică poate necesita un plus de capacitate de rocă de 31,3 mil.t/an pînă în anul 2000. Pe baza costului mediu estimat de 140 $/t rocă fosfatică dintr-un zăcămînt din care se extrag 4 mil.t/an, investiţiile totale necesare pentru realizarea acestei producţii vor adăuga peste 4,4 mrd.$.

Producătorii de săruri de potasiu vor mări, de asemenea, capacitatea cu 3,9 mil.t/an K_2O pentru a corespunde cererii prevăzute.

Cu un cost mediu estimat de 620 $/t, bazat pe costurile construcţiei de instalaţii pentru o nouă cantitate de 4 mil.t săruri extrase, această cantitate adăugată va costa ≈ 2,4 mrd.$.

Avînd în vedere proiectele menţionate mai sus, se estimează că industria îngăşămintelor chimice va investi aproximativ 35 mrd.$ pentru capacităţile adiţionale care vor asigura necesarul agriculturii în următorii 10 ani.

Pe baza investiţiilor prevăzute a fi necesare, se poate presupune o creştere mare a preţurilor, dacă industria va adăuga capacităţile care îi vor fi necesare. Astfel, în cazul amoniacului, preţurile medii vor creşte la peste 200 $/t scurtă; preţul DAP va creşte la aproximativ 295 $/t scurtă; rocile fosfatice la peste 45 $/t scurtă şi pentru sărurile cu potasiu între 100 şi 110 $/t scurtă. Acste preţuri sînt stabilite pe bază de producţie f.o.b.

Comparînd cu preţurile curente ale îngrăşămintelor, cifrele menţionate mai sus, care vor fi ajustate cu o rată modestă a inflaţiei de 4% pe an, pot şoca pe unii întreprinzători în domeniu, ca şi pe cumpărătorii lor, fermierii.

Perspectivele calculate în studiul menţionat apar realiste, deoarece agricultura va avea nevoie de aceste elemente nutritive, pentru culturi, pentru a face faţă necesarului de hrană în creştere.

Fertilizer International, nr.289, sep.1990, p.56

L.P.

EXPORTUL DE SULF DIN POLONIA

Vînzările de sulf nativ din Polonia au scăzut în primele şase luni ale anului 1990 la 1 806 mil.t, de la 1 815 mil.t în ian.-iun.1989. Exporturile în ţările Europei de est, principala piaţă a Poloniei, au scăzut cu aproximativ 200 000 t la 711 000 t în primele şase luni ale anului 1990, totuşi, U.R.S.S. rămîne singurul mare cumpărător cu 306 000 t în loc de 400 000 t, în perioada corespunzătoare a anului 1989. Exportul în Cehoslovacia a fost acelaşi ca în perioada corespunzătoare din 1989, şi anume, de 201 000 t.

Exporturile în Asia, în special în India, s-au dublat, trecînd de la 144 000 t în prima jumătate a anului 1989, la 310 000 t în 1990. India este în curs să negocieze încă 200 000 t din Polonia în a doua jumătate a anului 1990. Exporturile în Africa, au înregistrat, de asemenea, o creştere substanţială, de la 123 000 t în ian.-iun.1989 la 325 000 t în perioada corespunzătoare din 1990. Două ţări din Africa, Maroc şi Tunisia au mărit importul, în perioadele menţionate, de la 103 000 t la 223 000 t.

Importul ţărilor din Europa de vest a scăzut cu 100 000 t de la 454 000 t în 1989 la 350 000 t în 1990. Franţa şi Marea Britanie au redus importul de la 170 000 t la 114 000 t şi, respectiv, de la 125 000 t, la 96 000 t.

Exportul Poloniei în ţările Americii de Sud, în special în Brazilia, au scăzut cu 41% în perioada ian.-iun.1990, la 110 000 t faţă de 186 000 t în aceeaşi perioadă a anului 1989.

Sulphur, nr.210, sep./oct.1990, p.11

L.P.

PRODUCŢIA ŞI CONSUMUL DE ACID SULFURIC ÎN AMERICA DE NORD

În 1989, America de Nord a fost cel mai mare producător de acid sulfuric cu 4,16 mil.t, în creştere cu 1% faţă de 1988 cînd a totalizat 4,10 mil.t. Din acest total 38,0 mil.t au revenit S.U.A. şi 3,6 mil.t Canadei. America de Nord este, de asemenea, cel mai mare consumator de acid sulfuric, ajungînd în 1989 la un consum de 42,6 mil.t şi a fost utilizat, în principal, în producţia acidului fosforic. S.U.A. a fost singurul mare consumator, utilizînd 39,6 mil.t în 1989 în timp ce consumul Canadei a fost de 3,0 mil.t.

Firma U.S.Bureau of Mines menţionează că producţia de acid sulfuric din S.U.A. în 1989 a acoperit 90% din necesarul intern în domeniul chimicalelor pentru agricultură, în principal pentru acid fosforic care consumă 69% din acidul vîndut sau utilizat de producătorii interni. Acidul sulfuric îşi menţine poziţia în S.U.A., fiind utilizat atît ca acid mineral, cît şi ca produs chimic anorganic (în termeni de cantitate produsă şi consumată). Mai mult de 75% din H_2SO_4 a fost consumat în ţară, iar restul de 25%a fost expediat la diverşi consumatori. Un mare consumator de H_2SO_4 a fost industria de rafinare a petrolului care a fost, de asemenea, sursa cea mai importantă de acid uzat (în proporţie de 52%), rezultat din operaţiile de rafinare a petrolului, fiind o netă consumatoare de acid sulfuric (748 000 t). Tratarea minereului de cupru, un alt sector mare consumator de H_2SO_4 în instalaţiile de electroextracţie cu solvent pentru producerea cuprului, a crescut cu 20,5% în 1989. Aproximativ 10% din acidul sulfuric produs în S.U.A. în 1989 a fost ca subprodus de la topitoriile de metale neferoase.

În Canada, firma Energy, Mines and Resources, menţionează că piaţa acidului sulfuric a rămas stabilă; cu performanţe în sectoarele dioxid de titan, aluminiu şi îngrăşăminte, cu o uşoară scădere în industria celulozei şi hîrtiei. Producţia de acid sulfuric în 1989 din topitorii a însemnat 2,36 mil.t, în scădere cu 3% faţă de 1988. Consumul de acid sulfuric în Canada în 1989 a fost puţin mai mic de 3 mil.t, din care 45% a fost acid produs de la operaţiile de ardere a sulfului. Jumătate din acidul sulfuric produs în 1989 în Canada a fost consumată în sectorul chimicalelor pentru agricultură urmat de chimicalele anorganice (20%), prelucrarea uraniului (12%) şi celuloză şi hîrtie (9%). Din 3,6 mil.t H_2SO_4 produse în Canada în 1989, 627 000 t au fost exportate în Statele Unite, în comparaţie cu 839 400 t în 1988.

La sfîrşitul anului 1989, firma Noranda Minerals Inc. a pus în funcţiune noua sa instalaţie de acid sulfuric în valoare de 125 mil.$ în cadrul topitoriilor sale de cupru de la Horne în Rouyn-Noranda, Quebec. Instalaţia de acid are o capacitate nominală în exces de 2 200 t/zi pentru a face faţă fluctuaţiilor periodice de debit de gaz, făcînd-o una din instalaţiile cele mai mari din lume, într-o singură linie. Instalaţia, cu o capacitate de 350 000-400 000 t/an H_2SO_4 va permite reducerea emisiilor de dioxid de sulf din Noranda la 70%, pînă în 1993 şi va produce trei diferite calităţi de acid sulfuric: 93%, 96% şi 98%. Noranda a cerut reducerea emisiilor de SO_2 cu 50% la 276 000 t/an pînă în 1994 şi ca rezultat finanţarea proiectului a fost primul program mixt federal şi districtual oferit unui producător conform programului canadian de reducere a ploii acide - costurile instalaţiei de acid fiind suportate egal de guvernul federal canadian, guvernul din Quebec şi Noranda.

În anul 1989, firma Westcoast Energy Inc. a investit 8 mil.$ pentru extinderea instalaţiei chimice din Prince George, British Columbia, mărind capacitatea de H_2SO_4 la 45 000 t/an iar capacitatea de dioxid de sulf lichid la 30 000 t/an.

Alte companii importante din Canada au anunţat de asemenea planuri de reducerea limitei de emisii pentru dioxidului de sulf.

Firma Inco continuă lucrările de inginerie pentru proiectele sale în

valoare de 494 mil.$ la instalaţia sa de nichel din Sudbury pentru reducerea emisiilor cu 60%. Se anticipează ca Inco să termine construcţia primului din cele două noi cuptoare cu detentă şi o nouă instalaţie de acid, pînă la sfîrşitul anului 1991, mărind producţia de acid sulfuric cu 100 000 t/an pînă în 1994.

Firma Suncor speră de asemenea să reducă emisiile de dioxid de sulf la instalaţia sa de nisip petrolifer de la Fort Murray din Alberta.

Firma Falconbridge împreună cu Canadian Electrolytic vor pune în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de 100 000 t/an acid sulfuric în 1992, în timp ce Hudson Bay se prevede să reducă emisiile de SO_2 cu 25% la topitoriile de cupru şi zinc în Flin Flon, Manitoba. Ontario Hydro a anunţat de asemenea planul de reducere a emisiilor prin instalarea a opt scrubere la staţiile de generare încălzite cu cărbune din Lambton şi Nanticoke, între 1994 şi 1998, la un cost de 1,3 mrd.$. Se va utiliza procedeul pe bază de calcar umed pentru reducerea emisiilor la 60%.

În S.U.A., care este producătorul şi consumatorul cel mai mare pe plan mondial, de acid sulfuric, preocupările legate de protecţia mediului înconjurător sînt de asemenea în prim plan.

Utilizarea fracţiilor petroliere neetilate, rezultate din capacitatea de alchilare în rafinării, a fost în creştere, în extindere cu 1,4% în 1989 faţă de 1988, urmînd după o extindere de 2,9% în 1988 faţă de 1987. De asemenea, se menţionează utilizarea acidului sulfuric drept catalizator preferat, de alchilare în fabricarea acidului fluorhidric, pentru motive de securitate.

În 1989, industria acidului forforic din Statele Unite a consumat 1,5 mil.t acid sulfuric şi a fost nefavorabil afectată printr-o convenţie internaţională care vine cu restricţii în ceea ce priveşte fabricarea clorofluorcarbonului care este piaţa principalului produs final al acidului fluorhidric. Rezultatul este o creştere a acidului uzat care iese din rafinării, care au forţat firma General Chemical Corporation să extindă capacitatea în cele trei instalaţii de regenerare a acidului în California, Delaware şi Washington de la 250 000 t/an la 480 000 t/an acid sulfuric.

Instalaţia de acid sulfuric a firmei Tennessee Chemical Corporation (TTC) produce 1,2 mil.t/an acid sulfuric din sulf nativ.

Înainte de 1987, TCC extrăgea pirita pe care o utiliza la fabricarea acidului sulfuric. În anii recenţi însă TCC cumpără sulf nativ pentru producţia H_2SO_4. Pe baza unei convenţii, firma Boliden conduce studiul contaminării mediului înconjurător în zona acestei instalaţii.

Alte noi proiecte în Statele Unite includ noua instalaţie cu capacitate de 297 000 t/an acid sulfuric a firmei Rhône-Poulenc Basic Chemicals, la Longbeach, California şi extinderea instalaţiei firmei Royster Phosphates din Manatee Country, Florida, care va costa 50 mil.$. Producţia de acid sulfuric, la acestă instalaţie, va creşte de la 528 000 t/an la 808 000 t/an care va fi utilizată în producerea acidului fosforic.

Firma Cyprus Minerals a anunţat că va investi 92,5 mil.$ pentru creşterea capacităţii instalaţiei de concentrate de cupru din cadrul topitoriei de la Miami, Arizona de la 408 000 t/an la 590 000 t/an la mijlocul anului 1992. Compania produce în prezent ≈ 462 000 t/an acid sulfuric în topituria menţionată.

La începutul anului 1990, firma Nu-West Industries a anunţat planurile de investiţii în valoare de 45 mil.$ pentru construirea unei noi instalaţii de acid sulfuric/cogenerare în cadrul complexului său de îngrăşăminte cu fosfor de la Conda, Idaho, aceste planuri însă nu s-au finalizat încă.

Sulphur, nr.210, sep.-oct., 1990, p.20

L.P.

PERSPECTIVELE INDUSTRIEI DE MATERIALE PLASTICE ÎN MAREA BRITANIE

S.U.A., Germania şi Japonia sînt principalii trei mari producători de materiale plastice, pe plan mondial urmate de Franţa, Italia şi Marea Britanie. În 1989, consumul de materiale plastice din Marea Britanie a fost de 3 500 000 t faţă de 3 200 000 t în 1988, în creştere cu 5%. Aproximativ 3/4 din consumul total este reprezentat de materialele termoplastice de bază şi, în particular, de policlorura de vinil (645 mii t) urmată de polietilena de densitate joasă (540 mii t) şi de polipropilenă (475 mii t); consumul de polistiren a fost de 230 mii t, cel de polietilenă de densitate înaltă 357 mii t, iar cel de polietilenă lineară 172 mii t.

Dacă sînt comparate cifrele de mai sus cu capacităţile de producţie actuale şi cu cele prevăzute, prezentate în tabelul 1, este evident că Marea Britanie importă cantităţi importante de polimeri termoplastici, exclusiv polistiren.

Tabelul 1

CAPACITATEA DE PRODUCŢIE A PRINCIPALELOR TERMOPLASTE ÎN MAREA BRITANIE (MII TONE)

Sortimentul	Firma	1989	1990*
Polietilenă densitate joasă	BP (cuprinde şi liniară)	195	225
	Shell	110	170
	Total	305	395
Polietilenă densitate înaltă	BP	250	250
Polipropilenă	ICI	210	210
	Shell	125	210
	Total	335	420
PVC	EVC	250	275
	Norsk Hydro	125	225
	Total	375	500
Polistiren	Atochem/Dow/ Huntsman	325	375

*Apreciere

După experienţa anilor '80, firmele BP, ICI şi Shell (toate pe primele locuri pe piaţa mondială şi nu numai în Marea Britanie) vor să evite amestecul în spirala excedentului de capacităţi care se profilează acum la orizontul european, de exemplu, în domeniul polipropilenei.

ICI a raţionalizat drastic activitatea sa productivă în ceea ce priveşte această poliolefină şi va închide vechea sa instalaţie de 90 mil.t polietilenă de densitate joasă de la Grangemouth şi va pune în funcţiune pînă la sfîrşitul anului 1990 o nouă instalaţie de 125 mii t polietilenă lineară, prima de acest gen în Marea Britanie. Trebuie să se ţină seama că Marea Britanie posedă o industrie petrochimică pe baze solide şi este unica ţară din Europa de vest, afară de Norvegia, care se aprovizionează cu gaze şi petrol din Marea Nordului. Singura instalaţie de cracare a etilenei, în ţările Pieţei comune, alimentată cu etan şi nafta este cea din Scoţia de la Mossmorran aparţinînd, atît firmei Shell, cît şi firmei Exxon. Acest complex va fi acum extins pentru a produce şi propilenă din propan pe cale analogă. Propilena va fi folosită în instalaţia societăţii Shell la Carrington, în nord-vestul Angliei, care produce polipropilenă.

Cea mai mare parte din PVC, în Marea Britanie, este produsă de firma EVC, asociată cu firmele ICI şi Enimont şi cu firma norvegiană Norsk Hydro. Capacitatea instalaţiilor de polistiren, deja considerabilă, va creşte datorită asocierii firmelor Atochem/Dow cu firma americană Hunstman care cu şase ani în urmă a cumpărat instalaţia de polistiren a firmei Shell de la Carrington.

În domeniul tehnopolimerilor, firma General Electric a preluat o instalaţia de ABS de la firma Borg-Warner de Grangemouth în 1988 iar ICI în acelaşi timp este producătorul european, cel mai mare, de răşini acrilice, poliamidice, PTFE şi PET şi dezvoltă în prezent seria polieteri-etericetonici (PPEK) şi polietersulfonelor (PES) Victrex.

În sectorul termorigidelor, Britsh Industrial Plastics îşi menţine poziţia bună în domeniul aminoplastelor şi a răşinilor fenolice. O altă producătoare de răşini fenolice este BP Chemicals.

Materie Plastiche ed Elastomeri, iul.-aug. 1990, p.323.

L.P.

Informaţii tehnico-ştiinţifice

Societatea TECS a obţinut licenţa pentru gama de produse Azamine de tratare a apelor. Aceste produse netoxice, biodegradabile, destinate tratării apelor reziduale de la centralele termice şi termoelectrice, industriale, de răcire, sînt fără hidrazină.
Ele prezintă o stabilitate termică mare (viteza de descompunere semnificativă numai peste 500°C), o activitate reducătoare privind suprfeţele metalice, permiţînd astfel să fie utilizate în condiţionarea circuitelor apă-vapori-condensare.
Ele pot fi utilizate pentru tratarea apelor reziduale în industria alimentară şi de la sterilizarea instrumentelor medicale fiind absolut netoxice.

Informations Chimie, nr.316, apr. 1990, p.101

L.B.

Un nou detergent

Un nou detergent slab şi neionic 6-0 (N-heptil-carbamoil) - metil - alfa - D - gluco- piranozida, a fost fabricat de Societatea Vegatec. El poate utiliza la extracţii, solubili- zarea proteinelor membranare, dezagregarea proteinelor, inactivarea virusilor, ca agent de spălare în biochimie, biologie şi analize etc.
Această moleculă nu denaturează proteinele şi nu interferează cu activitatea lor enzimatică sau imunologică. Se elimină uşor prin ultrafiltrare sau dializă, concentraţia sa micelară critică nefiind decît 6,5 g/l.

Informations Chimie, nr.316, apr. 1990, p.101

L.B.

Înlocuirea laserului cu gaz heliu-neon

Cercetătorii din laboratoarele Societăţii Philips au realizat pentru prima oară un laser cu semiconductor care emite o lumină cu aceeaşi culoare roşie clară ca laserul cu gaz heliu-neon (lungime de undă de 633 nm) clasic.
În prezent, laserii cu semiconductori sînt utilizaţi în special în comunicaţiile prin fibre optice şi la înregistrările optice, de exemplu, pentru citirea discurilor compacte. Culoarea luminii emise de laserii aceştia obţinuţi pînă în prezent, se situează între infraroşu (invizibil) şi un roşu sobru vizibil (670 nm).
Noul laser emite o lumină vizibilă, cu aceeaşi lungime de undă ca a laserului cu gaz heliu-neon, foarte utilizat în imprimantele cu laser.
Deocamdată nu se poate prevedea utilizarea practică a laserilor cu semiconductori, funcţionînd la această lungime de undă deoarece se pierde o mare parte de energie prin disiparea în material. Societatea Philips a reuşit să reducă aceste pierderi, astfel, încît să se poată realiza perfect un laser cu semiconductori care emite pe 633 nm. Partea principală a acestui laser (sursa de lumină) este constituită din mai multe straturi foarte subţiri, dintr-un cristal compozit din galiu, iridiu şi fosfor. Fiecare din aceste straturi este de zece mii de ori mai subţire decît un fir de păr uman.

Informations Chimie, nr.316, apr. 1990, p.103

L.B.

Bacterii pentru tratarea deşeurilor

Cromul şi dioxina sînt substanţe poluante periculoase. În ultimul timp s-au descoperit noi soluţii care permit detoxicarea unor deşeuri, prin procedee bacteriene.
Astfel, cercetătorii de la Societatea Bayer au descoperit că unele suşe de brevibacterii sînt capabile să degradeze dioxinele şi benzofuranii. Această degradare se datoreşte deoxigenazelor care acţionează în funcţie de numărul de atomi de clor şi de legăturile lor la un inel benzenic. Enzimele acţionează preferenţial asupra compuşilor biclorurati. Cercetările trebuie continuate deoarece aceste bacterii nu sînt atît de eficace în sol, fiindcă dioxinele aderă la particule. O soluţie posibilă ar fi de a adăuga substanţe active de suprafaţă biodegradabile.
Cercetătorii japonezi au descoperit la rîndul lor o bacterie care converteşte, în sistem anaerobic, cromul VI toxic, în crom III netoxic. Această bacterie, Entenobacter cloacae, poate să reducă costul detoxicării deşeurilor care conţin crom.
În fine, cercetătorii din Canada au realizat un amestec de 25 bacterii care sînt capabile să degradeze practic orice deşeuri chiar şi uleiurile de la transformatoarele electrice.

Informations Chimie, nr.316, apr. 1990, p.104

L.B.

Un nou procedeu pentru fabricarea butandiolului -1,4.

Un nou procedeu pentru producerea butandiolului-1,4 a fost pus la punct de societatea Arco Chemical, care se bazează pe oxidul de propilenă şi nu pe acetilenă ca în procedeele clasice.
Acest procedeu comportă o izomerizare a oxidului de propilenă în alcool alilic şi apoi o hidroformilare a alcoolului alilic urmată de o reducere. Procedeul furnizează, de asemenea, metil-2-propandiol-1,2 utilizat la fabricarea răşinilor poliesterice.
Societatea a construit o instalaţie care se bazează pe acest procedeu şi are capacitatea de 34 000 t/an butandiol-1,4.

Informations Chimie, nr.317, mai 1990, p.116.

L.B.

O alternativă pentru sare la dezăpezire.

Utizarea clorurilor de sodiu sau calciu pentru dezăpezirea drumurilor are consecinţe nefaste, nu numai pentru vehicole, dar şi pentru infrastructura rutieră.
Astfel, Marea Britanie trebuie să cheltuiască 800 mil. £ în timp de 15 ani pentru a repara şi a întreţine podurile rutiere distruse de sare.
Ureea utilizată în special pe aeroporturi constituie o alternativă bună a sării, dar ea are dezavantajul de a fi un îngrăşămînt care provoacă poluarea apelor, favorizează dezvoltarea algelor şi apariţia azotaţilor în straturile freatice.
Societăţile Chevron Chemical Cy şi BP Chemicals au pus la punct un nou agent de dezăpezire pe bază de acetat de calciu şi de magneziu, care nu prezintă dezavantaje privind coroziunea şi ecologia.
O serie de state studiază în prezent înlocuirea clorurilor de sodiu sau calciu cu acest nou agent.

Informations Chimie, nr.317, mai 1990, p.118.

L.B.

Controlul şi reglarea viscozităţii vopselelor şi cernelurilor.

Acest sistem de reglare a viscozităţii specifice la imprimare sau la vopsire prin pulverizare corespunde următoarelor exigenţe: fiabilitate, uzură, nu necesită întreţinere, funcţionează în orice condiţii chiar în zone explozive.
Viscozitatea adecvată a cernelurilor/vopselelor este obţinută prin adăugarea secvenţială a solventului.
Acest sistem este cel mai precis şi permite, de asemenea, să se compenseze evaporarea solventului.
În concluzie, este necesar ca amestecul, după un adaos de solvent, să devină mogen, înainte de a se permite adăugarea unei alte cantităţi. Cadenţa reglării secvenţiale este reglată astfel ca să fie superioară timpului de amestec. Prin această metodă viscozittea reală a produsului se obţine cu mare precizie.
Acest sistem se utilizează, din ce în ce mai mult, în special în imprimările helio şi flexo unde nu este permisă nici o greşeală, deoarece micile întreruperi implică pierderi enorme de producţie.
Metoda mai poate fi aplicată la amestecuri de produse diverse cum sînt: ceramica $CaCO_3$, feritele, abrazivele etc.

Informations Chimie, nr.320, aug-sep. 1990, p.215

L.B.

Cooperare - dezvoltare

Guvernul din Thailanda a aprobat construirea unei noi instalaţii pentru producerea caprolactamei care va avea ca produs secundar sulfat de amoniu. Instalaţia va produce 420 000 t/an sulfat de amoniu şi va intra în producţie în anul 1993 şi va fi amplasată la Rayoug.

Nitrogen, nr.185, mai-iun., 1990, p.10.

L.B.

În Canada, Societatea Uhde din Germania va construi o instalaţie pentru a produce 1 500 t/zi amoniac şi 2 000 t/zi uree granulată. Producţia va începe la sfîrşitul anului 1992, iar proiectul este estimat că va costa 350 mil. dolari.

Fertilizer International, nr.284, apr.1990, p.11.

L.B.

Societatea National Petroleum Co (ENAP) din Chile va construi un nou complex de produse cu azot la Puenta Arenas. Complexul va fabrica 250 000 t/an uree care va fi folosită pe piaţa internă. Noul proiect se prevede să coste 150 mil. dolari.

Fertilizer International, nr.284, apr.1990, p.11.

L.B.

În cursul următorilor 3 ani Societatea Degussa va mări capacitatea sa de fabricare a negrului de fum cu aproximativ 130 000 t/an. La sfîrşitul anului 1990 o nouă instalaţie cu o capacitate de 25 000 t/an va mări la 80 000 t/an capacitatea instalaţiei Carbon Black Nederland de la Botlek. Alte proiecte sînt prevăzute în SUA, în Italia, în Franţa, şi în Suedia. De exemplu o instalaţie pentru fabricarea negrului de fum pentru pigmenţi va fi implantată în S.U.A. Aproximativ 90% din negrul de fum produs pe plan mondial se utilizează la armarea cauciucului pentru anvelope şi piese industriale iar restul pentru fabricarea pigmenţilor.

Informations Chimie nr.315, mar.1990, p.76

L.B.

Societatea Pfizer va dubla capacitatea de fabricare a polidextrozei la instalaţia sa de la Terre Haute, Indiana, aducînd-o la 25000 t/an. Acest agent de umplutură, a cărui conţinut în calorii este de 1 kcal/g, serveşte la înlocuirea zahărului, şi la reducerea materiilor grase în produsele cu conţinut scăzut de calorii.

Informations Chimie nr.315, mar.1990, p.78

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea poliolilor va fi construită la complexul chimic Arco Chimie France de la Fos sur Mer. Ea va fi construită de Societatea Foster Wheeler Conception Etudes Entretien, va avea o capacitate de 100000 t/an şi va utiliza tehnologia pusă la punct de Societatea Arco Chemical.

Informations Chimie nr.315, mar.1990, p.79

L.B.

Societatea Neste va investi 50 mil. dolari în complexul său de la Epsi de la Sines, Portugalia pentru a mări capacitatea de producere a PE de densitate înaltă de la 80 000 t/an la 120 000 t/an. Instalaţia nouă va intra în funcţiune în anul 1992.

Informations Chimie nr.315, mar.1990, p.79

L.B.

În S.U.A. vor fi construite două noi instalaţii pentru producerea cloratului de sodiu. Una va fi construită de Societatea Alby Olin, va avea o capacitate de 19 000 t/an şi va intra în producţie în anul 1992, iar cealaltă va fi construită de Societatea Albchem Industries la Bruderheim, va avea capacitatea de 55 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1991.

Informations Chimie nr.315, mar.1990, p.81

L.B.

Societatea Coastal Chem.Inc. a prevăzut să construiască la Cheyenne Wyoming o instalaţie pentru producerea MTBE şi una pentru producerea metanolului. Va fi prima instalaţie americană care va utiliza procedeul de izomerizare-dehidrogenare a butanului. Instalaţia de MTBE va avea capacitate de 150 000 t/an, iar cea de metanol de 790 000 t/an. Ambele vor intra în funcţiune în anul 1992.

Informations Chimie nr.315, mar.1990, p.78

L.B.

Societatea Eastman Chemical are intenţia să construiască în Europa de est o instalaţie pentru producerea neopentilglicolului. Aceasta va avea o capacitate de 20000 t/an şi va intra în producţie la sfîrşitul anului 1992.

Informations Chimie nr.315, mar.1990, p.78

L.B.

În Spania, la Vilaseca, Societatea Uhde va extinde o instalaţie de electroliză cu celulă cu mercur prin construirea unei noi instalaţii cu o capacitate de 35000 t/an sodă topită. Uhde va furniza electrolizoarele bipolare, ingineria de bază, asistenţa pentru ingineria în detaliu şi va supraveghea construirea pînă la intrarea în funcţiune în anul 1991.

Informations Chimie nr.316, mar.1990, p.89

L.B.

Societatea Neste Chemicals a început construirea la Evergem a unei instalaţii pentru producerea răşinilor adezive. La intrarea sa în funcţiune, în acest an, instalaţia bazată pe o tehnologie pusă la punct de Societatea Neste va produce 50000 t/an. În total societatea va produce 600000 t/an răşini adezive, repartizate între Finlanda, Belgia şi S.U.A.

Informations Chimie nr.316, mar.1990, p.89

L.B.

Societatea M.W. Kellogg a anunţat că va utiliza pe scară industrială catalizatorul fără fier în procedeul de fabricare a amoniacului la instalaţia de la Kitimat, S.U.A. Reutilizarea instalaţiei care aparţine societăţii Ocelot Ammonia Co. va fi terminată în anul 1991 şi capacitatea se va mări cu 40%.

Fertilizer International, nr. 292, dec. 1990, p.17.

L.B.

Tunisia şi Siria au încheiat un contract pentru a reamenaja instalaţia de fabricare a superfosfatului triplu de la Homs, Siria, care va ajunge la o capacitate de 420 mii t/an. Lucrările vor costa 30 mil. $ şi vor fi terminate în anul 1993.

Fertilizer International, nr.292, dec. 1990, p.17.

L.B.

Societatea Pasminco Metals-Sulphide Pty Ltd. a încheiat un contract cu societatea Minproc Engineers Pty Ltd. pentru a reutila cu turnuri noi de uscare şi absorbţie instalaţia de producere a acidului sulfuric de la Cockle Creek care are o capacitate de 168 000 t/an. Lucrările vor fi terminate în acest an.

Sulphur, nr.210, sep-oct 1990, p.12.

L.B.

La noua instalaţie de fabricare a acidului sulfuric care se construieşte de Societé Nationale Elf Aquitane, s-a optat pentru tehnologia Procor de granulare a sulfului. Instalaţia va avea o capacitate de 1000 t/zi şi va intra în producţie în primul trimestru din anul 1992.

Sulphur, nr.212, ian-feb 1991, p.10.

L.B.

O nouă instalaţie de producere a acidului fosforic cu o capacitate de 65 000 t/an P_2O_5 va fi construită la Hong He Zhou în China. Societatea Hydro Agri International Licensing va furniza procedeul de fabricare cu semihidrat, iar acidul produs va fi utilizat pentru fabricarea de DAP.

Phosphorus and Potassium, nr.171, ian-feb 1991, p.10.

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea superfosfatului triplu se construieşte în Uganda la Tororo. Instalaţia va costa 127,3 mil. $ şi va intra în funcţiune în anul acesta.

Phosphorus and Potassium, nr.171, ian-feb 1991, p.11.

L.B.

La Porto Marghera şi Brindisi în Italia, societatea Enimont va mări capacitatea de producere a izocianatului. La Porto Marghera capacitatea de TDI a fost mărită recent la 90 000 t/an şi va ajunge la 110 000 t/an.

Informations Chimie, nr.320, aug-sep 1990, p.121.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Adsorbţia pe polimeri adsorbanţi, de sinteză, a unor compuşi organici dizolvaţi în apă. I. Echilibre de adsorbţie. Sînt descrise propietăţile de sorbţie ale unor polimeri adsorbanţi, care sînt comparate cu cele ale unor cărbuni activi. Testările au fost efectuate cu polimeri nefuncţionalizaţi, polari şi nepolari. Ca structură chimică, ei sînt stiren-divinilbenzenmetacrilaţi reticulaţi şi stiren-divinilbenzenpolimerizate reticulaţi, unii fiind produse comerciale, altele - mostre în curs de testare industrială. Cărbunii activi au fost de diferite provenienţe, unii comerciali, alţii în curs de testare. Atît pentru polimerii adsorbanţi, cît şi pentru cărbunii activi se indică diametrul mediu al microporilor şi suprafaţă BET. Ca adsorbtivi au fost folosiţi: p-cloranilină, fenol, nitrobenzen, diclormetan şi agentul tensioactiv neionic OP 10 (extoxialchilfenol, de compoziţie generală C_nH_{2n+1}-C_6H_5O-$(C_2H_4O)_n$, cu n = 10-12).

Datele pentru echilibrele de adsorbţie au fost evaluate cu ajutorul relaţiilor lui Freundlich şi Langmuir. Se conclude că capacităţile limită de adsorbţie ale răşinilor adsorbante cresc cu creşterea suprafeţelor BET şi sînt, în general, mai mari decît cele ale cărbunilor activi. La concentraţii mici, însă, panta izotermelor de adsorbţie este mai mare la cărbunii activi decît la răşinile adsorbante. Concluzia pentru practică este următoarea: folosirea polimerilor este favorabilă pentru adsorbţia la concentraţii mari ale adsorbtivului, pe cînd pentru concentraţii mici, respectiv pentru o purificare fină, prioritatea este de partea cărbunilor activi.

RADEKE, K. -H., JUNGE, H., SEIDEL, A., MARUTOVSKIJ, R. M., PODLESNJAK, V. V. şi SLUGER, E. S., CHEM. TECH. (Leipzig),42, nr. 8, 1990, p. 335.

E.B.

Difuziunea termică a electroliţilor slabi:acizii fosforic şi iodic în soluţii apoase. Operînd la 25°C şi făcînd apel la o metodă conductometrică, s-au determinat coeficienţii Soret ai acizilor fosforic şi iodic. Cînd molalitatea acidului fosforic scade de la 0,05 la 0,00 mol kg^{-1}, entalpia de transport trece rapid de la 2 la 15 kj mol^{-1}.Pentru acid iodic, care este un acid mai tare, creşterea corespunzătoare este mai slabă şi anume de la 12 la 17 kj mol^{-1}. S-au stabilit ecuaţiile pentru entalpia de transport a electroliţilor slabi 1:1. Ecuaţiile sînt utilizate pentru a evalua entalpia de transport şi entalpiile intrinsece de transport ale formelor ionizate şi moleculare ale acizilor fosforic şi iodic. În plus, în scopul interpretării rezultatelor s-au făcut măsurători de difuziune termică pentru fosfat acid de potasiu şi, de asemenea, pentru iodat de potasiu.

HUI, L şi LEAIST, D. G., Can. J. Chem., 68, nr. 8, 1990, p. 1317.

T.S.

Electrozi selectivi pentru ionul de Ba^{II}. Lucrarea prezintă o metodă de preparare a electrozilor selectivi pentru ioni de Ba^{II} bazaţi pe rodazinat de bariu precipitat. S-au preparat membrane heterogene prin dispersia rodazinatului de bariu pe o matrice din răşină epoxi. Limita inferioară de detecţie a electrodului este 5. 10^{-5}M. Panta curbei de răspuns este de 30 mVs per 10 unităţi de concentraţie de ion de Ba^{II}. Electrodul dă răspunsul în 10 s, cînd concentraţia ionului de Ba^{II} scade de la 1.10^{-2} la 1.10^{-3}M. Domeniul de pH în care lucrează electrodul este de 3,10-11,40. Au fost determinaţi coeficienţii de selectivitate ai diferiţilor cationi prin metoda soluţiei amestecate. S-a constatat că electrodul este convenabil pentru estimarea electrometrică a bariului.

MISRA, R. C şi CHATTADADHYAYA, M. C., J. Indian Chem. Soc., 67, nr.3, 1990, p. 229.

T.S.

Cinetica condensării rezorcinei şi acetonei cu catalizatori acizi. S-a efectuat un studiu cinetic asupra condensării rezorcinei şi acetonei la diferite concentraţii de HCl şi la 35, 40 şi 45±0,05°C în 100% metanol. Reacţia a fost iniţiată cu acid tioglicolic şi s-a luat în consideraţie funcţionalitatea rezorcinei. S-a constatat că reacţia este de ordinul 2 şi că viteza de reacţie creşte cu creşterea concentraţiei catalizatorului. S-au evaluat diverşi parametri de activare globali şi de asemenea, pentru trepte ale reacţiei. Reacţia a fost investigată utilizînd trei solvenţi diferiţi: metanol, etanol şi 1,4-dioxan. S-a propus un mecanism de reacţie în concordanţă cu datele cinetice.

MALHOTRA, H. C şi BANERJEF, S., J. Indian Chem. Soc., 67, nr.2, 1990, p. 117.

T.S.

Cinetica de polietoxilare a nonilfenolului catalizată de hidroxid de potasiu. Printr-un studiu experimental, în care s-au modificat temperatura, concentraţia de catalizator şi presiunea de etilenoxid, efectuat într-un reactor semicontinuu, s-a elaborat un model cinetic al reacţiei de polietoxilare a nonilfenolului catalizată de hidroxid de potasiu, Modelul se bazează pe presupunerea că reacţia decurge printr-un mecanism clasic S_N2, etapa determinată de viteza fiind deschiderea ciclului epoxidic. Parametrii cinetici şi de echilibru s-au determinat din date experimentale optimizate prin reprezentare grafică. În modelul menţionat s-au introdus şi datele obţinute din experimente cinetice efectuate în condiţiile modificării transferului de masă prin modificarea vitezei de agitare. Modelul cinetic elaborat şi parametrii obţinuţi au fost testaţi şi prin evaluarea performanţelor unei instalaţii industriale. Etoxilarea industrială a nonilfenolului poate fi clasificată ca o reacţie moderat lentă.

SANTACESARIA, E., DI SERIO, M. şi LISI, L., Ind. Eng. Chem. Res., 29, nr. 5, 1990, p. 719.

I.A.

Oxidarea ciclohexanonei în fază lichidă cu catalizator de oxid de ceriu. Oxidarea catalitică a ciclohexanonei în fază lichidă, în mediu de acid acetic glacial, cu oxid de ceriu drept catalizator s-a studiat în sistem discontinuu, la presiuni de 5-15 atm şi temperaturi în intervalul 98-118°C. Produsele de reacţie au fost acizii adipic, glutaric şi succinic, caprolactona, oxizi de carbon etc. Rezultatele sînt ilustrate prin 11 grafice şi 5 tabele. Studiul cinetic a demonstrat că reacţia începe cu o scurtă perioadă de inducţie, după care urmează un regim de reacţie rapid. În ambele etape, viteza de reacţie nu depinde de presiunea în sistem, la presiunile de oxigen ce depăşesc 10 atm. În perioada de inducţie viteza de reacţie este proporţională atît cu cantitatea de catalizator cît şi cu concentraţia de ciclohexanonă, ambele la puterea 1, în timp ce în etapa rapidă reacţia este de ordinul 1,5 faţă de ciclohexanonă. Energiile globale de activare aparente ale reacţiei pentru perioada de inducţie şi faza rapidă au fost găsite egale cu 31,8 şi, respectiv, 21,3 kcal/mol. Se propun expresii pentru calculul vitezelor de reacţie şi mecanism de reacţie. Au rezultat cantităţi de oxizi de carbon cu mult mai mici în comparaţie cu cele publicate pentru alte sisteme de lucru. Catalizatorul CeO_2 a fost considerabil mai stabil decît catalizatorul pe bază de Co.

SHEN, H.-C. şi WENG, H.-S., Ind. Eng. Chem. Res., 29, nr. 5, 1990, p. 713.

I.A.

Mecanismul şi selectivitatea amoxidării propenei pe catalizatorii formaţi din oxizi micşti Bi/Mo. Oxidarea selectivă a propenei la acroleină şi amoxidarea propenei la acrilonitril se desfăşoară în prezenţa catalizatorilor din oxizi micşti Bi/Mo, multicomponenţi, cu selectivităţi peste 70%. Centrele active catalitic pentru oxidarea selectivă la acroleină sînt dioxocationii de molibden, iar pentru

amoxidarea la acrilonitril sînt diiminocationii de molibden, formaţi prin "funcţionalizarea" dioxocationilor de molibden cu NH_3. Folosind un reactor cromatografic cu pulsuri, autorii au studiat factorii care influenţează formarea acestor doi compuşi din propenă. S-a lucrat cu opt catalizatori de compoziţii diferite, avînd, în afară de oxizi de Bi şi de Mo, proporţii diferite de oxizi de Cr, Fe, Co, suportul comun fiind SiO_2.S-a dedus că selectivitatea este determinată de viteza reacţiei dintre NH_3 şi dioxocationii de molibden cu formarea diiminocationilor de molibden; viteza acestei reacţii este mărită de prezenţa cationilor Cr^{3+} în catalizator, dar ea este micşorată de chemosorbţia concurentă a piridinei şi acidului cianhidric. La creşterea conţinutului de Cr_2O_3 în catalizator creşte formarea acidului cianhidric la amoxidare. Ca urmare, selectivitatea acrilonitrilului şi acroleinei creşte pînă la un maxim atunci cînd se măreşte conţinutul de Cr_2O_3 din catalizator. Afirmaţia se sprijină pe faptul că prin impulsurile de acrilonitril, prin a cărui oxidare se formează acid cianhidric, este puternic împinsă înapoi formarea de acrilonitril faţă de cea a acroleinei.

KRIPYLO, P., ADJALIAN, S. şi RAUHUT, U., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 8, 1990, p. 329.

E.B.

Studii cu privire la aciditatea şi conductivitatea ionică ale unor heteropolicompuşi pe suport de silice. II. Aciditatea şi activitatea catalitică ale unor catalizatori din heteropolicompuşi pe suport. Într-un studiu anterior, autorii au propus un mecanism de deshidratare pentru alcoolul t-butilic (ATB), gazos şi lichid, în prezenţa heteropolicompuşilor (HPC) $H_3PW_{12}O_{40}$ sau $H_3PMo_{12}O_{40}$ şi a oxosărurilor lor de sodiu, potasiu, amoniu şi bismut, pe un suport de silice. La ATB lichid, deshidratarea se produce după un mecanism de pseudolichid şi toţi catalizatorii sînt otrăviţi slab de apa dezvoltată. La ATB gazos, deshidratarea se produce după un mecanism de suprafaţă externă şi apare o slabă otrăvire în decursul procesului. În ambele cazuri, activitatea catalitică a HPC descreşte cu creşterea numărului de cationi substituiţi pentru ioni de hidrogen, de unde presupunerea că ar trebui să existe o corelaţie între activitatea catalitică şi proprietăţile de acid-bază la HPC. În prezenta lucrare se face o evaluare cantitativă a aciditâţii HPC pe suport de silice (AEROSIL-200), folosind funcţia de aciditate, H_o, şi se discută activitatea catalitică pentru deshidratare a ATB în termenii valorilor H_o. Valorile H_o au fost determinate spectrofotometric. S-a stabilit o relaţie liniară între cantitatea de HPC pe suport (log m) şi H_o corespunzător. Pentru deshidratarea ATB în fază lichidă toate graficele pentru log k_1, în funcţie de H_o au formă liniară cu o pantă de -1, independent de tipul catalizatorului, în timp ce graficele în cazul deshidratării ATB în fază gazoasă au tot formă liniară, dar pantele diferă în funcţie de tipul catalizatorului (k_1, = constanta de viteză aparentă). Dependenţa activităţii catalitice de H_o confirmă concluziile anterioare, obţinute de autori pe bază de date cinetice, anume că deshidratarea ATB în stare lichidă urmează un mecanism de pseudolichid, pe cînd pentru deshidratarea ATB gazos, mecanismul este de suprafaţă externă.

OHTSUKA, R., MORIOKA, Y. şi KOBAYASHI, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 7, 1990, p. 2071.

E.B.

Oxidarea selectivă cu silicalit de Ti. Sintezele şi structura cristalină a silicalitului de titan 1 (TS 1), un nou zeolit de sinteză din familia ZSM, au fost arătate în unele publicaţii. În zeolitul TS 1, atomii de Ti sînt localizaţi în poziţii principale, în locul atomilor de Si din reţeaua cristalină. Cum atomii de Al nu sînt prezenţi, zeolitul nu are centre puternic acide. Distribuţia atomilor de Ti este uniformă în cristal, fiecare atom de Ti fiind tetracoordinat de patru unităţi -O-Si, această distribuţie cauzînd reactivitatea tipică a materialului. Adăugarea unei mici cantităţi de molecule polare modifică spectrele în IR şi UV, ceea ce a fost interpretat prin formarea reversibilă a unor complecşi de Ti hexacoordinat, eventual prin ruperea punţilor Ti-O-Si. Datorită configuraţiei sale, catalizatorul manifestă reactivităţi şi specificităţi distincte în raport cu alţi catalizatori pe bază de Ti. Deosebit de eficient s-a dovedit la oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen. O diferenţă a comportării catalizatorului TS 1 în raport cu alţi catalizatori, omogeni şi eterogeni, pe bază de Ti este completa lipsă de activitate catalitică a acestuia la oxidări cu peroxizi de alchil. Altă diferenţă este solubilitatea lui în alcooli, în special în metanol. Chiar apa ca atare este adecvată ca solvent cu substraturi solubile în apă. Ca oxidări selective cu TS 1 se menţionează: oxidarea alcoolilor la compuşi carbonilici, epoxidarea olefinelor şi hidroxilarea compuşilor aromatici. Sînt menţionate de asemenea unele substraturi polifuncţionale interesante ca: alcooli nesaturaţi, diene, alcooli aromatici, olefine aromatice şi alchili aromatici. Oxidarea fenolului la catechină şi hidrochinonă a fost studiată în detaliu, stînd la bază unui proces de producţie industrială (dezvoltat de EniChem Synthesis, cu 10000 t/an, la Ravenna, Italia). Sînt indicate performanţele în procesul de hidroxilare a fenolului cu H_2O_2 folosind TS 1 drept catalizator, precum şi valori obţinute cu sistemul catalitic în comparaţie cu cele realizate cu alte două sisteme catalitice.

ROMANO, U., ESPOSITO, A., MASPERO, F., NERI, C. şi CLERICI, M. G., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 7, 1990, p. 610.

E.B.

Design-ul catalizatorilor pentru amoxidarea propanului la acrilonitril. Se constată un interes crescînd pentru dezvoltarea unui proces de sinteză directă a acrilonitrilului, ca alternativă la metoda convenţională bazată pe materia primă olefinică. Informaţiile din literatură nu sînt suficiente, însă, pentru o clară identificare a componentelor active din catalizator şi a fazelor necesare pentru transformarea selectivă a propanului în acrilonitril.În articol sînt sumarizate rezultatele unui studiu sistematic asupra unui catalizator pe bază de vanadiu-antimoniu, efectuate cu scopul de a stabili baza pentru o metodă mai raţională necesară pentru design-ul unui sistem catalitic pentru amoxidarea directă a propanului la acrilonitril. Catalizatorul luat în discuţie este un amestec de oxizi V-Sb-Al-(W,Mo)-O. Rezultatele catalitice şi de caracteristici au sugerat că faza activă la amoxidare nu este faza pură rutilică $VSbO_4$ plus Sb_2O_4, ci un sistem format din $VSbO_4$ amorf Sb_2O_4 concrescut epitaxial cu $AlSbO_4$ rutilic, a cărui formare este cauzată de prezenţa V. Sistemul catalitic poate dobîndi o activitate intensificată atunci cînd se adaugă W sau Mo, care favorizează transformarea în acrilonitril a propenei rezultată ca intermediar. Pentru cunoaşterea mai bine a mecanismului reacţiei de formare a acrilonitrilului din propan şi a factorilor-cheie care guvernează performanţele sistemului catalitic, a fost efectuat un studiu cinetic asupra sistemului V-Sb-W-(1:5:1)-Al_2O_3 (70%). S-a putut pune astfel în evidenţă că acrilonitrilul se formează pe două căi: una direct din propan şi cealaltă prin intermediul propenei, această din urmă cale fiind prevalentă. La conversii mici, produsul principal de reacţie este propena, cu selectivitate de cca 80%. Viteza de transformare a propenei la acrilonitril este mică, fapt atribuit suprafeţei disponibile, relativ mică, a amoniacului, ţinînd seamă că acesta este supus concomitent unei combustii. Se sugerează că problema principală pentru mărirea vitezei amonolizei propenei formate intermediar necesită alegerea unor promotori adecvaţi, noi, pentru ca această nouă clasă de catalizatori să fie perfectă din punct de vedere industrial.

CENTI, G., TRIFIRO, F. şi GRASELLI, R. K., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 7, 1990, p. 617.

E.B.

Evoluţia în situ a cristalitelor de V_2O_5 pe TiO_2 în timpul calcinării şi oxidarea o-xilenului. Oxidul de vanadiu pe un suport format dintr-o matrice de oxid, în special de TiO_2, este mult folosit la oxidarea catalitică, parţială, a hidrocarburilor. Suportul pare să aibă un rol crucial la facilitarea formării structurilor active. Există, însă, confuzii considerabile privind natura configuraţiei la suprafaţă a V_2O_5 pe suportul de TiO_2. De asemenea este problematică analiza relaţiei dintre posibilele cofiguraţii la suprafaţă şi activitatea/selectivitatea la oxidarea o-xilenului. În prezentul studiu a fost cercetat procesul de transformare a catalizatorului în timpul calcinării acestuia şi în mediul de reacţie pentru a se putea corela tipul de transformare cu comportarea catalitică şi natura fazei active. Catalizatorul a fost preparat printr-o reacţie în stare solidă, care prezintă avantaje faţă de alte metode de preparare. Interacţiunea dintre V_2O_5 şi TiO_2, în stare solidă, la temperaturi de 400-500°C, generează centre de V^{IV}, chiar în absenţa unui reducător. În modul acesta, pe întreaga suprafaţă a TiO_2 anastazic se crează un strat interacţionant de V^{IV}. În cazul TiO_2 rutilic, datorită competiţiei la migrare a ionilor de vanadiu în masa rutilului, se formează un fel de insule de V_2O_4 în majoritatea matricei de TiO_2 rutilic. Evoluţia in situ a cristalitelor de V_2O_5 pe suprafaţa de TiO_2 în timpul interacţiunii cu amestecul reactant o-xilen/aer cauzează, concomitent cu împrăştierea pe suprafaţa de TiO_2, şi o reducere parţială precum şi formarea unei faze amorfe, în care raportul $V^V:V^{IV}$ este 2:1. Această fază nu este formată direct prin reducere, ci printr-o reducere preliminară la o fază cu o stare de oxidare principală mai mică, fază care apoi este reoxidată parţial la faza activă, cu o micşorare a selectivităţii la formarea ftalidei intermediare şi o creştere a acesteia la formarea anhidridei ftalice. Compararea între rezultatele catalitice obţinute cu probele de anastas şi cu cele obţinute cu probele de rutil indică faptul că prezenţa sau absenţa unui monostrat de oxid de vanadiu pe suprafaţa de TiO_2 anastazic nu este factorul determinant la obţinerea unei catalize selective la oxidarea o-toluenului. Se conclude că evoluţia speciilor de oxid de vanadiu în contact cu fluxul o-xilen/aer precum şi oricare corelaţie posibilă între structura şi activitatea catalizatorului trebuie să ţină seama de natura dinamicii in situ a speciilor active.

CENTI, G., PINELLI, D., TRIFIRO, F., FUMAGALLI, C., CAPITANIO, L. şi STEEFANI, G., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 7, 1990, p. 625.

E.B.

Influenţa presiunii asupra vitezei de desorbţie a 1,2- dicloretanului de pe suprafaţa catalizatorului de argint în procesul oxidării etilenei. S-a cercetat oxidarea selectivă a etilenei la etilenoxid, în proces continuu, catalizată de argint depus pe α-alumină, la temperatura de 220-230°C, în particular urmărindu-se influenţa presiunii asupra eficacităţii 1,2- dicloretanului - inhibitor al oxidării complete a etilenei. În stratul de catalizator s-a introdus o cantitate de 1,2-dicloretan precis măsurată şi, în aceste condiţii, s-a determinat modificarea selectivităţii şi a gradului de conversie a etilenei şi oxigenului. Din aceste date s-a putut determina viteza de desorbţie a inhibitorului de pe suprafaţa catalizatorului. S-a constatat că introducerea 1,2-dicloretanului conduce la micşorarea conversiei şi mărirea selectivităţii, iar mărirea presiunii duce atît la scăderea selectivităţii cît şi, într-o măsură mai mică, a conversiei. Din interpretarea rezultatelor experimentale obţinute s-a tras concluzia că la suprafaţa catalizatorului studiat există două feluri de centri activi care participă în reacţia de formare a etilenoxidului.

TOMASZEK, B., KROGULECKI, A. şi WASILEWSKI, J., Przem. Chem. 69, nr. 4, 1990, p. 159.

T.A.

Determinarea cadmiului, plumbului, cromului şi mercurului în îngrăşămintele chimice şi materiile prime folosite la fabricarea acestora, cu ajutorul spectroscopiei de absorbţie atomică. S-au elaborat metode simplificate de calibrare şi obţinere a unor rezultate reproductibile la determinarea, cu ajutorul spectroscopiei de absorbţie atomică cu flacără, a unor cantităţi mici de elemente poluante într-o serie de îngrăşăminte chimice şi materii prime folosite la fabricarea acestora. Astfel, s-au putut determina concentraţii de 0,6 ppm Cd, 4 ppm Pb, 5 ppm Cr şi 3 ppm Hg. Prin utilizarea tehnicii STAT, aceste valori pot fi reduse pînă la 0,3 ppm Cd şi 2,5 ppm Pb, dar pentru concentraţii mai mici se recomandă folosirea atomizării electrotermice. Se indică aparatura folosită, cu menţiunea că pentru determinarea mercurului s-a folosit analizorul indigen TMA 254. S-au cercetat în jur de 20 diferite materiale pentru care sînt indicate rezultatele. Se redau curbele de calibrare pentru Cd, Cr şi Pb.

MARECEK, J., SYNEK, V. şi TOMKOVA, D., Chem. Prom., 40, nr. 3, 1990, p. 140.

T.A.

Detectarea metalelor grele cu ajutorul cromatografiei de lichide la presiune ridicată. Determinarea metalelor grele se realizează în prezent preponderent cu ajutorul spectroscopiei de absorbţie atomică, însă această metodă nu permite stabilirea formei sub care metalele analizate sînt legate chimic. Se descriu posibilităţile de identificare, separare şi determinare a combinaţiilor chimice cu metale grele, cu ajutorul HPLC şi se dau exemple concrete. În acest sens se dau graficele şi caracteristicile cromatogramelor unor amestecuri de tetrametil- şi tetraetilplumb, de ditizonat de mercur (II) cu derivaţii metil, etil şi fenil ai acestuia, de dietil- şi dimetilmercur. Din exemplele descrise se trage concluzia că HPLC este o metodă modernă de analiză adecvată pentru o caracterizare concludentă a poluării mediului cu combinaţii ale metalelor grele.

CAMMANN, K. şi ROBECKE, M., Chem. Ind., 113, nr. 6, 1990, p. 32.

I.A.

Determinarea conţinutului de complex Fe(III)-EDTA şi de EDTA liber în ape de spălare de la desulfurarea gazelor, cu ajutorul izotacoforezei. Se descrie aparatura şi modul de lucru care a permis determinarea concomitentă a complexului Fe(III)-EDTA şi EDTA liber cu ajutorul tehnicii de izotacoforeză capilară anionică, în lichidul folosit pentru desulfurarea gazului brut ce rezultă la gazificarea cărbunelui sub presiune. Probele analizate nu necesită pretratare. Durata unei analize este de 15 min, iar eroarea relativă - sub 3%. Se dau două exemple de curbe obţinute cu un amestec standard şi un lichid de spălare real, ambele diluate de 20 de ori, prin care se confirmă aplicabilitatea metodei pentru analiza menţionată.

KRIVANKOVA, L. şi BOCEK, P., Chem. Prom., 40, nr. 3, 1990, p. 134.

T.A.

Determinarea spectrofotometrică a siliciului în compuşi organici. Dintre metodele cunoscute de determinare a siliciului în combinaţii organice, cea mai promiţătoare este metoda spectrofotometrică, dar datele de literatură existente privind condiţiile de transformare chimică a substanţei analizate într-un compus colorat care conţine Si sub formă de heteropoliacid al Mo, sînt neunitare în conţinut şi contradictorii. În urma unui amplu studiu experimental s-a stabilit un mod detaliat de lucru în condiţii optime, care asigură obţinerea unor rezultate reproductibile cu abaterea standard absolută de 0,078% respectiv abaterea standard relativă de 0,79%.

DAMBOVSKY, R., REDINGER, I. şi ARNDT, B., Z. Chem., 30, nr. 4, 1990, p. 146.

I.A.

Determinarea conţinutului total de glucosinolat în seminţe de rapiţă cu ajutorul reflectometriei. S-a elaborat o metodă de determinare a conţinutului total de glucosinolat din seminţe de rapiţă. Cu ajutorul mirosinazei endogene are loc hidroliza selectivă a glucosinolaţilor din sămînţă de rapiţă cu formare de glucoză, care poate fi determinată cu ajutorul "hîrtiilor de glucoză" existente în comerţ. Intensitatea culorii pe aceste hîrtii se măsoară cu ajutorul unui reflectometru portativ. Metoda se recomandă a fi utilizată de producătorii de rapiţă ca şi pentru controlul calităţii, caracterizată prin conţinutul de glucosinolat, a loturilor comerciale de seminţe de rapiţă.

TRUSCOTT, R. J. W. şi THOLEN, J. T., Fat Sci. Technol., 92, nr.7, 1990, p. 272.

I.A.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea fluorometrică a etilendiaminei folosind un complex de beriliu - bază Schiff. Etilendiamina (en) reacţionează cantitativ cu salicilaldehidă şi beriliu (II), în soluţie slab bazică, formînd un complex de baza Schiff, care are o puternică fluorescenţă albastră după ce a fost excitat cu radiaţii UV. Această reacţie este selectivă pentru en deoarece majoritatea aminelor şi aminoacizilor formează complecşi de baze Schiff numai în soluţii puternic bazice. Aminoacizii dau reacţii de fluorescenţă şi la folosirea aluminiului (III) în locul beriliului (II), pe cînd majoritatea aminelor, în acest caz, nu manifestă fluorescenţă. Au fost stabilite condiţiile optime (timpul de şedere, volumul soluţiei de probă, pH-ul, concentraţiile de salicilaldehidă şi de beriliu (II) etc.) ale metodei fluorometrice de determinare a lui en folosind complexul de beriliu (II). Etilendiamina poate fi determinată în domeniul 2.10^{-7}-2.10^{-5} molxdm^{-3}, cu o deviere relativă standard de 3%. Limita de detectare este $8x10^{-9}$. Ivestigîndu-se influenţa unor amine străine asupra determinării lui en, s-a constatat că amoniacul, dietilamina şi trietilamina, chiar în exces de 1000 ori, nu interferează. La fel anilina în exces de 100 ori şi metilamina în exces de 10 ori. Metoda a fost aplicată pentru determinarea lui en din tablete comerciale de aminofilină ($C_{14}H_{16}N_8O_4$. en. xH_2O). S-a constatat o bună concordanţă dintre rezultatele obţinute cu metoda prezentată şi cele obţinute cu metoda titrimetrică cu acid clorhidric, care necesită, însă, cantităţi mai mari de probă. S-a investigat şi metoda de determinare fluorometrică a urmelor de aminoacizi folosind complexul aluminiu (III) - bază Schiff.

AOKI, I., TAKAHASHI, A. şi WATANABE, K., Bull.Chem.Soc.Jpn., 62, nr.7, 1990, p.1973.

E.B.

Tienilpiridine ca un nou reactiv de fluorescenţă. I. Determinarea unor alchilamine primare cu 5-(4-piridil)-2-tiofencarbaldehidă folosind HPLC. Într-o lucrare anterioară, autorii au stabilit că tienilpiridina reprezintă un nou schelet pentru diferiţi fluorofori. În prezenta lucrare se descrie prepararea unui nou compus fluorescent, anume 5-(4-piridil)-2-tiofencarbaldehida (I), şi aplicarea lui la determinarea unor alchilamine primare. Din reacţia lui I cu amine primare rezultă baze Schiff nefluorescente, care se descompun la tratare cu un acid producînd aldehida fluorescentă I. Metoda propusă pentru determinarea arilaminelor constă din etapele: formarea bazelor Schiff, separarea pe o coloană HPLC, hidroliza bazelor Schiff eluate şi detectarea fluorescenţei aldehidei originale. Rezultă că aldehida I poate fi folosită ca un reactiv de derivatizare prin încorporarea formării şi hidrolizei bazelor Schiff în reacţiile pe precoloană şi postcoloană din HPLC. Ca limite de detectare au fost obţinute aprox. 0,1 pmol (10 μl injectaţi), deci superioare celor ale majorităţilor reactivilor folosiţi. Domeniul dinamic liniar este peste cinci ordine de mărime.

NAKAJIMA, R., YAMAMOTO, A., şi HARA, T., Bull.Chem.Soc.Jpn., 62, nr.7, 1990,p.1968.

E.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul distribuţiei unor ioni metalici în amestecurile de acid azotic-solvenţi oraganici pe schimbători cationici de tip zeoliţi organici. S-au investigat caracteristicile de schimbători cationici ale ionilor de Ni^{II}, Cu^{II}, Co^{II}, Mg^{II}, Zn^{II} şi Cd^{II} în soluţii de acid azotic eluate cu solvenţi organici, pe răşini cationice sintetice-zeoliţi organici (forma hidrogen). S-a studiat efectul variaţiei concentraţiilor de izopropanol, metanol, etanol şi acetonă asupra coeficienţilor de distribuţie ai ionilor metalici şi efectul variaţiei acidităţii mediului. De asemenea, s-a urmărit influenţa concentraţiei ionilor metalici asupra valorilor coeficienţilor de distribuţie ai ionilor metalici. Pe baza coeficienţilor de distribuţie au fost sugerate mai multe posibilităţi de separare.

ABOUL-MAGD, A.S., KAMAL, F.H., şi FL-SAIFD, G.M., J.Indian, Chem. Soc., 67, nr.3, 1990, p.195.

T.S.

Materiale schimbătoare de ioni anorganice de sinteză. LVIII. Sinteză hidrotermică a unui nou titanat de litiu stratificat şi schimbul lui cu ioni alcalini. Pe cale hidrotermică a fost sintetizat un nou titanat de litiu hidratat, cristalin, din dioxid de titan hidratat şi o soluţie de hidroxid de litiu, la 190°C. Compusul are compoziţia chimică $(Li_{1,81}H_{0,19})Ti_2O_5x2,2H_2O$, o structură stratificată şi cristalizează în sistemul ortorombic centrat la baza C. După conversia la forma H constantele de reţea se modifică. în sensul că a_o se măreşte, iar b_o şi c_o se micşorează. Creşterea valorii pentru a_o în lungul axei a sugerează structura reticulară a produsului. Pe baza studiilor efectuate se propune un model structural ipotetic, după care Li^+ schimbabil este situat între straturi. Forma H^+ manifesta selectivitate la schimb ionic, la o tărie ionică de 0,1, în ordinea: $Li^{++} < K^+ < Na^+$, la pH sub 6, şi $K^+ < Na^+ < Li^+$, la pH peste 6. Cantităţile adsorbite de Na^+ şi K^+ cresc liniar cu pH, pe cînd cele ale Li^+ cresc în două etape.

SUGITA, M., TSUJI, M. şi ABE, M., Bull.Chem.Soc.Jpn., 62, nr.7, 1990, p.1978.

E.B.

Sinteza unor filosilicaţi de nichel şi de magneziu cu structuri stratificate 1:1 şi 2:1. Autorii au investigat comportarea la cristalizare a unor silicaţi de Ni şi de Mg, la temperatură ambiantă şi la 200°C, şi au arătat că filosilicaţii de Ni şi de Mg, stratificaţi, 1:1 şi 2:1 pot fi preparaţi selectiv prin controlarea reacţiei de copolimerizare a acidului silicic şi ionii metalelor respective. Filosilicaţii de Ni au fost preparaţi din acid silicic, clorură de Ni ($NiCl_2$) şi hidroxid de sodiu. Raporturi molare Ni/Si, din amestecurile iniţiale, de 1,5 sau mai mari conduc la filosilicaţi 1:1, pe cînd un raport de 0,5 conduce la filosilicaţi 2:1. Mărimea cristalelor la filosilicatul 1:1 este mai mare decît la filosilicatul 2:1. Creşterea raportului OH^-/Ni accelerează cristalizarea, dar nu influenţează selectivitatea structurii cristaline. Influenţa raportului Ni/Si asupra selectivităţii structurii cristaline este redat de un mecanism în care silicatul de Ni 1:1 are rolul de intermediar. În mod similar se obţin filosilicaţii de Mg, dar condiţiile de reacţie sînt mai limitate şi cristalizarea se produce mai lent. Cristalizarea filosilicaţilor are loc la temperatura ambiantă, dar un

tratament hidrotermic la 200°C accelerează procesul. În condiţiile hidrotermice la 200°C se pot obţine selectiv ambele tipuri de filosilicaţi (1:1 şi 2:1) dacă se ajustează raportul Mg/Si la 1.5. respectiv 0.5. Mărimea filosilicatului 1:1 este mai mare decît cea a filosilicatului 2:1, fapt atribuit formării, şi în acest caz, a tipului 1:1, intermediar, în timpul procesului iniţial de copolimerizare. Tot aşa, la 200°C, cristalizarea filosilicaţilor de Ni este mai rapidă decît cea a analogilor lor de Mg. Aciditatea ionilor de aquametal are un rol important în mecanismul procesului de copolimerizare a acidului silicic şi ionii de aquametal.

MIZUTANI, T., FUKUSHIMA, Y., OKADA, A. şi KAMIGAITO, O., Bull.Chem.Soc.Jpn., 62, nr.7, 1990, p.2094.

E.B.

Selectivitatea centrelor de coordinare în complecşii de Ni(II), Zn(II) şi Cd(II) cu acidul 7-[(3,5-diclor (sau brom)-2-piridil)azo]-8-hidroxichinolin-5-sulfonic. Pentru prima dată a fost preparat ligandul multidentat acidul 7-[(3,5-diclor (sau brom)-2-piridil)azo]-8-hidroxichinolin-5-sulfonic (ca sare de sodiu, notat prescurtat 3,5-di-X-PAHQS, unde X = Cl sau Br), care conţine schelete de piridilazonaftol (PAN) şi de chinolină, în vederea investigării coordinării sale cu ioni de metale (II). De asemenea, au fost sintetizaţi liganzii: acidul 2-[(3,5-diclor-(sau brom)-2-piridil)azo]-1-hidroxinaftalin-4-sulfonic (ca sare de sodiu, notat prescurtat 3,5-di-X-α PANS, X = Cl sau Br), acidul 1-[(3,5-diclor (sau brom)-2-piridil)azo]-2-hidroxinaftalin-6-sulfonic (ca sare de sodiu, notat prescurtat 3,5-di-X-β PANS, X = Cl sau Br) şi acidul 7-[(4-clor sau fenil nesubstituit)azo]-8-hidroxichinolin-5-sulfonic (ca sare de sodiu, notat prescurtat 4-Cl-BAHQS, respectiv BAHQS). Modul de coordinare a liganzilor cu ionii metalelor Ni(II), Zn(II) şi Cd(II) a fost stabilit prin spectrofotometrie şi polarografie, în soluţii apoase. S-a stabilit că în cazul liganzilor din sistemele BAHQS, grupa azo nu participă la complexare, pe cînd în cazul liganzilor din sistemele PAN şi PAHQS, ea participă la complexarea cu metal. Sînt analizate echilibrele de complexare şi calculate constantele de stabilitate ale complecşilor.

HUANG, H., CHIKUSHI, H., NAKAMURA, M. şi KAI, F., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr.7, 1990, p.1985.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Mecanismul descompunerii multifotonice a alcoolului etilic cu un laser în IR. Lucrarea prezintă două tipuri de experienţe în scopul clarificării mecanismului de descompunere multifotonică indusă de un laser în IR: 1) experienţe utilizînd iodul drept captor de radicali liberi şi 2) experienţe bazate pe descompunerea formei deuterate CH_3CD_2OH a alcoolului. S-a constatat că produsul C_2H_6 apare numai printr-un mecanism radicalic ce implică combinarea a doi radicali metil în timp ce produsele C_2H_4 şi CH_3CHO se formează pe cale moleculară. CH_4 provine, în mare parte, dintr-o eliminare moleculară şi numai într-o mică măsură dintr-un radical metil.

GOODALF, J.W., EVANS, D.K., IVANCO, M. şi McALPINE, R.D., Can. J. Chem., 68, nr.8, 1990, p.1437.

T.S.

Conversia termică a metanului la hidrocarburi superioare în prezenţa etilenei. S-a studiat piroliza amestecurilor de metan şi etilenă în domeniul de temperatură 774-853 K, la presiuni totale inferioare celei atmosferice, în scopul determinării eficacităţii etilenei drept catalizator pentru conversia metanului la hidrocarburi superioare. La aceste temperaturi, piroliza etilenei produce etan, propenă, 1-butenă şi butadienă, ca produse volatile majore. În domeniul de temperaturi mai joase, adăugarea metanului provoacă o creştere a vitezei de producere a etanului printr-o reacţie de propagare în lanţ: $C_2H_5 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + CH_3$ care afectează astfel conversia metanului în etan. Vitezele de formare ale 1- butenă şi butadienă nu sînt mult modificate iar viteza de formare a propenei nu creşte decît la presiuni joase ale etilenei. Le temperaturi mai ridicate, adăugarea metanului provoacă o creştere importantă a vitezei de formare a propenei; acest rezultat este datorat creşterii importanţei radicalului metil în reacţiile de propagare.

BOSSARD, A.R. şi BACK, M.H., Can.J.Chem., 68, nr.8, 1990, p.1401.

T.S.

N-oxidul al N-metil-N,N-diciclohexilaminei. În căutarea unor solvenţi eficienţi pentru celuloză s-a sintetizat N-oxidul N-metil-N,N-diciclohexilaminei (I) prin metilarea diciclohexilaminei după Leuckart-Wallach, urmată de oxidare cu perhidrol 30%. Produsul are p.t.=20°C şi de aceea permite efectuarea dizolvării celulozei la temperatura camerei, spre deosebire de alţi oxizi de amine sau hidraţii acestora care dizolvă celuloza la temperaturi de peste 50°C. Printr-o serie de experimente privind dizolvarea celulozei s-a demostrat că şi un oxid de amină cu două grupări cicloalifatice poate constitui un solvent bun pentru celuloză: este evident că şi în acest caz există o capacitate suficientă de potrivire sterică faţă de unităţile de anhidroglucoză din catena celulozei şi este posibil că volumul molar relativ mare al lui I exercită o activitate suplimentară de distanţare a catenelor de celuloză. Din încercările de solubilizare în amestecuri de I şi dimetilsulfoxid s-a tras concluzia că I are o capacitate de dizolvare a celulozei similară cu aceea a N-oxidului N,N-dimetil-ciclohexilaminei, capacitate care este doar cu puţin mai mică în comparaţie cu monohidratul N-oxidului N-metil- morfolinei-solvent foarte eficient pentru celuloză, care a început să fie utilizat la scară tehnică.

KABRELIAN, V., BERGER, W., SCHMIDT, H. şi BURKART, P., Z.Chem., 92, nr.3, 1990, p.96.

I.A.

Sinteza esterului dietilic al acidului N- sulfinilamidotiofosforic. Avînd în vedere faptul că dialchilesterii acidului N-sulfinilamidofosforic, $(RO)_2P(O)NSO$, au fost utilizaţi frecvent ca intermediari activi pentru prepararea diverselor combinaţii organofosforice, s-a studiat posibilitatea sintezei unui tioanalog al acestei substanţe - esterul dietilic al acidului N-sulfinilamidotiofosforic, $(EtO)_2P(S)NSO$ (I). Pornind de la binecunoscuta amidă a acidului dietiltiofosforic $(EtO)_2P(S)NH_2$ (II) s-a sintetizat I fie prin acţiunea directă a clorurii de tionil, fie prin transformarea II în derivatul N-trimetilsililat, care se supune ulterior reacţiei cu clorura de tionil. I nu este stabil la temperatura camerei şi se păstrează la temperaturi sub -15°C. Obţinerea I s-a dovedit prin spectre în IR şi RMN ca şi prin unele transformări chimice.

MEINDL, J. şi PAVONIC, M., Z.Chem., 30, nr.3, 1990, p.103.

I.A.

Sinteza acidului azobis(formamidoacetic) şi a unor derivaţi ai acestuia. Avînd în vedere importanţa azoacizilor ca intermediari în sinteza organică a unor iniţiatori, s-a sintetizat acidul azobis(formamidoacetic) (I) prin condensarea esterului dietilic al acidului azodicarboxilic cu glicină în mediu apos alcalin, cu randament de 86,6%. Acidul I a fost transformat în clorură cu ajutorul pentaclorurii de fosfor sau clorurii de oxalil. Sub acţiunea amoniacului, din clorura respectivă s-a preparat amida

(=N–CO–NHCH$_2$–CO–NH$_2$)$_2$. Sînt redate detaliat condiţiile de sinteză şi caracteristicile compuşilor obţinuţi.

SIMIONESCU, C.I., COMANITA, E., PASTRAVANU, M. şi COMANITA, B., Acta Chim. Hung., 127, nr.1, 1990, p.41.

I.A.

Hidrogenarea catalitică a esterului metilic al acidului 2,4 - hexadienic. S-a studiat hidrogenarea esterului metilic al acidului 2,4-hexadienic cu obţinerea esterilor metilici ai acizilor 2-hexanoic, 4-hexanoic şi hexanoic. S-a cercetat influenţa catalizatorilor şi a solvenţilor asupra selectivităţii hidrogenării. Catalizatorii utilizaţi au fost Pd, Pt, Rh şi Ru, iar solvenţii - metanolul şi di–(3–fenilbutil) eterul. Scopul lucrării a constat în optimizarea condiţiilor de reacţie în vederea realizării unei selectivităţi maxime pentru obţinerea esterului metilic al acidului 2–hexanoic (I) folosit în industria substanţelor odorante. Sînt indicate datele cinetice obţinute. Se dau detalii privind aparatura, metodele de măsurare şi metodele de analiză folosite. Dintre catalizatorii cercetaţi, cele mai bune rezultate s-au obţinut cu paladiu, iar dintre cei doi solvenţi metanolul, un solvent polar, a asigurat o selectivitate mai bună pentru I.

CERVENY, I. şi CHLOUBOVA, I., Seifen-Ole-Fette-Wachse, 116, nr.14, 1990, p.549.

I.A.

Cercetarea hidroclorurării epiclorhidrinei cu ajutorul acidului clorhidric gazos. S-a elaborat o metodă nouă de sinteză a 1,3-diclorpropanolului prin hidroclorurarea epiclorhidrinei cu HCl gazos, în condiţii blînde, fără catalizator. Astfel, la temperatura de –15°C şi un timp de reacţie de 360-400 min, s-a obţinut un produs cu puritatea de peste 96%, la o selectivitate de 98%. Conversia epiclorhidrinei a fost de peste 99%. Aceste rezultate sînt net avantajoase în comparaţie cu hidroclorurarea glicerinei în ceea ce priveşte puritatea produsului. Diclorpropanolul sintetizat din epiclorhidrină nu necesită purificare prin rectificare fiind suficientă stabilizarea lui prin purjare cu un gaz inert, de ex. azot, pentru îndepărtarea HCl dizolvat.

SPADLO, M., Przem.Chem., 69, nr.4, 1990, p.164.

T.A.

Alchilarea fenolilor substituiţi cu olefine şi separarea substanţelor fenolice cu puncte de fierbere apropriate prin alchilare - dezalchilare. S-a studiat alchilarea unor fenoli substituiţi ca m– şi p–crezol, 2,4–, 2,5– şi 2,6–xilenol cu olefine ca α – metilstirenul (AMS) sau diizobutilena (DIB), în prezenţa unui catalizator omogen - acid p-toluensulfonic şi a unui catalizator eterogen - Amberlyst 15, în intervalul de temperatură de 60-160°C. S-au determinat vitezele relative de alchilare cu AMS şi DIB a fenolilor substituiţi, în diferite condiţii, ca şi raportul izomerilor orto/para în produse. Se prezintă o strategie de separare a unor fenoli substituiţi, cu puncte de fierbere apropiate, de importanţă industrială, ca de ex. m- şi p-crezoli, 2,5– şi 2,4– xilenoli sau p-crezol, 2,6– xilenol. Strategia constă din alchilare, separarea produselor alchilate prin extracţie şi descompunerea lor prin cracare. Cu aplicarea acestui mod de lucru, dintr-un amestec de m- şi p- crezol 1:1 s-a obţinut m–crezol de puritate 98%, iar dintr-un amestec 1:1 de 2,5– şi 2,4–xilenol s-a obţinut 2,5–xilenol de puritate 99%. De asemenea, dintr-un amestec de 98% 2,6–xilenol şi 2% p–crezol s-a obţinut 2,6–xilenol de puritate peste 99,8% prin alchilare catalitică a p–crezolului cu izobutenă în prezenţă de catalizatori acizi.

CHAUDHURI, B., PATWARDHAN, A.A. şi SHARMA, M.M., Ind. Eng. Chem. Res., 29, nr.6, 1990, p.1025.

I.A.

Reactivi macromoleculari în sinteză organică. VIII. Sărurile cuaternare de piridiniu polimere în sinteză organică. Copolimerii divinilbenzenului cu 2–metil-5-vinilpiridină (anionit AH-251) au fost cuaternizaţi cu iodură de metil, după care forma de iodură a fost transformată în clorură, din care, la rîndul său, s-au obţinut cu randamente cantitativ bromaţii, iodaţii, cromaţii, periodaţii, fenoxizii, azotiţii, cianţii şi tiocianţii corespunzători. Aceste forme ionice ale polimerilor au fost utilizate în sinteza orgnică fină ca agenţi de oxidare şi de substituire a atomilor de halogeni. Se descrie oxidarea benzaldehidei şi salicilaldehidei la acid benzoic, respectiv salicilic, oxidarea clorurii de benzil şi a alcoolului benzilic la benzaldehidă, sau a 1,2–etandiolului la formaldehidă. Cu formele corespunzătoare ale sărurilor cuaternare polimere s-au obţinut, din clorură de benzil, α-nitrotoluen, eterul benzilfenilic, N, N'–dibenziluree, etil-N–benzilcarbamat şi benziltiocianat.

YAKOBSONE, I., KLYAVINSH, M., VOLKOVS, U., BRIEDE, N. şi ZITMANIS, A., Vestis Ser. Him., nr.4, 1990, p.478.

T.A.

Catalizatori polimeri în sinteză organică. XXII. Imidazoli legaţi de polimeri - catalizatori ai reacţiilor de O-acilare a fenolilor, alcoolilor şi hidraţilor de carbon. S-a studiat O- acilarea unei serii de fenoli cu anhidridă benzoică şi clorură de benzoil şi O-acilarea unor alcooli şi zaharuri cu anhidridă acetică, în prezenţa imidazolului legat printr-o punte metilenică de un copolimer stiren-divinilbenzen (I), comparativ cu catalizatori uzuali N–metilimidazol şi 4–(N,N–dimetilamino) piridină. S-a lucrat într-un sistem trifazic: solid fază organică lichidă - fază apoasă şi se propune un mecanism de acţiune catalitică a I în aceste condiţii, care include existenţa unui intermediar - cationul N–aciliu, în matriţa polimerului. Deşi randamentele obţinute cu catalizatorul solid I sînt similare cu cele obţinute cu catalizatorii uzuali, I prezintă avantaje prin aceea că se poate separa simplu de amestecul de reacţie şi poate fi regenerat şi refolosit de multe ori fără dificultăţi.

SKUJINS, A., KLAVINS, M. şi ZITMANIS, A., Vestis Ser.Him., nr. 2, 1990, p. 221.

T.A.

Activitatea antioxidantă a derivaţiilor 3,5–dicarbonilici ai 1,4–dihidropiridinei într-un sistem de dispersie apoasă a β - carotinei. Pentru compararea activităţii antioxidante (AOA) a derivaţilor 3,5–dicarbonilici ai 1,4–dihidropiridinei (1,4–DHP), solubili în apă şi lipofili, s-a studiat oxidarea conjugată a acidului linolic şi a β-carotinei în emulsie apoasă. S-a demonstrat că derivaţii 1,4–DHP inhibă oxidarea β -carotinei în sistemul menţionat. În acest sistem-model, numai derivaţii lipofili ai 1,4–DHP manifestă AOA, care creşte cu accentuarea proprietăţilor ale substituentului alchil din gruparea esterică. Se presupune că absenţa AOA la sarea disodică a acidului 2,6–dimetil–1,4–dihidropiridin–3,5–dicarboniloxiacetic este legată de respingerea electrostatică de către miceliul acidului linolic şi β -carotinei încărcat negativ. Date experimentale noi au confirmat că AOA a preparatului cardiovascular nifedipin se datorează formării din acesta a 2,6–dimetil–3,5–dimetoxicarbonil–4–(2'–nitrozofenil) piridinei în procesul de oxidare cu peroxizi.

KIRULE, I., TIRZITIS, G. şi DUBURS, G., Vestis Ser.Him., nr. 3, 1990, p.354.

T.A.

Sinteza unor pirazoli cu importanţă farmaceutică. Obţinerea recentă a unor derivaţi ai pirazolului cu activitate farmaceutică a favorizat căutarea de substanţe biologic active în această clasă. Astfel, s-au preparat o serie de acetoacetanilide substituite (I) şi s-au cuplat

cu cloruri de diazoniu. I sau compuşii obţinuţi după cuplare s-au tratat cu hidrazidele acizilor salicilic sau izonicotinic rezultînd hidrazonele respective. Acestea, fără izolare, s-au ciclizat folosind în calitate de agenţi de ciclizare acid sulfuric, anhidridă acetică, acid acetic glacial sau oxiclorura de fosfor, care a fost deosebit de eficace. Au rezultat două serii de derivaţi ai pirazolului, şi anume N'–saliciloil/ izonicotinoil–3–metil–5– (amino substituit) pirazoli şi N'– saliciloil/ izonicotinoil–3– metil (benzenazo substituit)–5–anilinopirazoli. Sînt prezentate proprietăţile fizice ale derivaţilor pirazolici sintetizaţi. Nu este caracterizată activitatea lor biologică.

GUPTA,D.R. şi NAITHANI,S., Acta Chim. Hung., 126, nr.6, 1989, p.856.

I.A.

INGINERIE CHIMICA

Atomizarea ca proces fundamental. Atomizarea se foloseşte pentru dispersarea fină a unor medii fluide, de obicei în vederea măririi suprafeţei acestora pentru pregătirea unui ulterior transport de căldură şi de masă sau a unei ulterioare reacţii chimice. De aceea atomizarea nu reprezintă un procedeu fundamental izolat, ci, de regulă, este combinat cu alte procedee de preparare a mediilor proceselor, cum ar fi ridicarea de presiune, filtrarea, separarea, sitarea sau transportul. Există diferite criterii pentru clasificarea proceselor esenţiale de atomizare. Autorul discută aspectele legate de atomizare pe baza clasificării: procesul de dezintegrare, fluxul multifazic în spray şi impactul picăturilor pe substrat. Cel mai important parametru al procesului de atomizare este spectrul mărimilor picăturilor. Acesta se modifică în funcţie de scopul propus, cît şi de condiţiile iniţiale şi limită ale procesului în timpul proceselor de transport. El reprezintă, însă, o mărime local determinabilă în cazul proceselor staţionare. De aceea, în cazul necesităţii unor analize foarte exacte este preferabil să se pornească de la o repartiţie locală a mărimilor particulelor decît de la una pauşală. Aceasta este posibil deoarece actualmente se dispune de noi tehnici de măsurare de particule, capabile să indice aceste mărimi cu o înaltă rezoluţie în spaţiu şi timp, ceea ce deschide calea de trecere de la o bilanţare integrală la una diferenţială. Se discută pe larg procedeele de măsurare optice - cu lumină şi cu laser - aplicate la analiza fluxului multifazic din spray.

BAUCKHAGE. K.,Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.8, 1990, p.613.

E.B.

Caracterizarea unor adsorbanţi din materiale cărbunoase indigene. În ultimul timp au fost efectuate încercări pentru obţinerea unui valoros adsorbant cărbunos din cenuşi provenite de la generatorul Winkler. Printr-o adecvată combinare de etape de prelucrare mecanică, termică şi chimică s-a realizat obţinerea unui adsorbant granulat, cu activitate similară celei a cărbunelui activ, care, în privinţa granulaţiei şi a stabilităţii mecanice şi termice, face concurenţă activatelor obţinute industrial din cocs BHT şi care poate fi folosit în procedeele cu pat fix şi cu pat fluidizat pentru obţinerea apei potabile şi purificarea apelor reziduale. Similarităţile constatate se referă la proprietăţi texturale, suprafaţă internă, capacitate de adsorbţie, proprietăţi chimice ale suprafeţei, proprietăţi electrice (rezistenţă electrică) etc. Ambele aceste materiale cărbunoase au elemente constructive identice: o structură grafitică de ordin relativ mic şi grupe funcţionale periferice. Din rezultatele cercetărilor şi din date indicate în literatură au fost stabilite modele structurale pentru diferitele materiale cărbunoase luate în discuţie. Sînt prezentate criterii de alegere a materialelor cărbunoase destinate activării.

HUSCHENBETT, R., KÜMMEL, R., WINKLER, F. şi MÖBIUS, R., Chem.Tech. (Leipzig), 42, nr.8, 1990, p.331.

E.B.

Tehnici de măsurare pentru reactoare cu pat fluidizat gaz/solid. Dezvoltarea vertiginoasă a tehnicii măsurării, în general şi a microelectronicii, în special, a adus şi pentru tehnica măsurării în sisteme multifazice dezvoltării interesante. Pe de altă parte, introducerea paturilor fluidizate pentru arderea cărbunilor în termocentrale şi la dezafectarea de produse reziduale (nămoluri de decantare, gunoaie) a condus în ultimii ani la o apreciabilă dezvoltare a tehnicilor cu pat fluidizat, ceea ce a antrenat ridicarea unor probleme noi în tehnica măsurării. Astăzi, reactoarele cu strat fluidizat funcţionează cu o mai mare încărcare specifică cu gaz, adică cu o mai mare viteză a patului fluidizat, decît în anii precedenţi. Viteza mai mare a patului fluidizat permite o evacuare mai mare a solidului, deci un conţinut de solid în spaţiul liber care permite o valorificare dirijată a spaţiului liber ca zonă de reacţie. In articol se discută măsurarea indicilor de mecanica fluidelor, respectiv stabilirea concentraţiilor integrale de solid din măsurători de pierderi de presiune, metodele mai importante pentru măsurarea concentraţiilor locale de solide, măsurarea vitezelor locale de solide, stabilirea fluxurilor masice, locale, de solide în paturi fluidizate circulante şi turbulente. În legătură cu măsurarea concentraţiilor locale de gaze în reactoare cu pat fluidizat, se discută proiectarea şi folosirea sondelor pentru luarea probelor de gaz, spectrometria în IR şi spectrometria de masă adecvate proceselor.

WERTHER, J., HARTGE, E.-U. şi RENSNER, D., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.8, 1990, p.605.

E.B.

Granularea umedă la scară de laborator într-un malaxor de mare forfecare. Se examinează aplicabilitatea unui malaxor de mare forfecare pentru granularea umedă a fosfatului dicalcic şi a unui amestec de fosfat dicalcic, amidon de grîu şi trei calităţi de lactoză. Au fost investigate efectele timpului de umectare a masei, a vitezei agitatorului asupra creşterii granulei, porozităţii intragranulare, creşterii temperaturii şi aderării masei umezite pe cupă, constatîndu-se că aderarea masei umezite pe cupe de amestecare constituie o problemă, chiar în timpul adăugării lichidului. Rezultatele au fost comparate cu cele obţinute anterior în cazul folosirii unor amestecătoare de forfecare mare, mai largi, ajungîndu-se la concluzia că este posibilă o scară de utilizare a amestecătoarelor pînă la zece litri. În concordanţă cu cele constatate, un agitator de mare viteză duce la o porozitate intragranulară mai redusă; cea găsită la o viteză a agitatorului, de 600 rot/min este la acelaşi nivel cu cea obţinută la sfîrşitul adăugării de lichid în malaxoarele de mare forfecare.

SCHAFER, T., HOLM, P. şi KRISTENSEN, H.G., Pharm.Ind., 54, nr.9, 1990, p.1147.

M.M.

Controlul creşterii cristalelor în suspensiile medicamentoase. Dizolvarea şi cristalizarea derivaţilor acidului hidroxibenzoic, xantinelor, fenobarbitalului, sulfatiazolului şi fenacetinei, într-o serie de suspensii apoase medicamentoase, s-au studiat în prezenţa polivinilpirolidonei şi albuminei serice bovină utilizînd experimentări ciclice de temperatură. Aceste progrese s-au caracterizat într-o unitate de control prin urmărirea concentraţiei de medicament în lichidul supernatant al suspensiilor. Puternica interacţiune dintre polimeri şi medicamentul dizolvat în soluţie apoasă s-a dovedit a fi esenţială, dar nu suficientă, pentru inhibarea efectivă a creşterii cristalelor din faza de soluţie suprasaturată, fiind necesară o răcire anterioară. Într-o serie de cazuri, polivinilpirolidona şi albumina serică bovină pot, de asemenea, împiedica dizolvarea cristalelor medicamentoase la temperaturi ridicate. S-a demonstrat că poate fi inhibată creşterea cristalelor în suspensiile farmaceutice chiar în prezenţa unor cantităţi mici de polimeri (în gama de ppm). Mecanismul acţiunii de protecţie a polimerilor se discută prin

considerarea formării de straturi de adsorbţie pe cristalele medicamentoase.

ZILLER, K.H. şi RUPPRECHT, H.H., Pharm.Ind., 52, nr.8, aug.1990, p.1017.

M.M.

Efectul antifloculanţilor asupra stabilităţii suspensiei şi distribuţiei mărimii particulelor. În vederea îmbunătăţirii determinării mărimii particulelor - una din metodele de caracterizare a materiilor prime sub formă de pulbere - DIN-Norm 51033 recomandă adăugarea de antifloculanţi (de ex.pirofosfat) la suspensiile de materii prime anorganice. Antifloculanţii se adsorb pe suprafaţa particulelor şi măresc încărcarea (potenţial zeta). Repulsia electrostaticii mărite a particulelor astfel încărcate conduce la eliminarea agregatelor de particule şi la o stabilitate nemodificată a suspensiei. Concentraţia de antifloculant recomandată a fost analizată în vederea stabilirii efectului său asupra încărcării particulei şi s-a constatat a fi sub concentraţia necesară pentru o stabilitate optimă. Concentraţia pentru crearea celei mai mari încărcări posibile, de asemenea, depinde de tipul de antifloculant şi de tipul de material suspendat şi nu se poate da o recomandare generală ca cea prevăzută în respectiva normă. Efectul asupra distribuţiei mărimii particulei s-a măsurat prin difractometrie cu laser. Adăugarea de antifloculanţi conduce la îndepărtarea agregatelor. Totuşi ar putea să se noteze că în procesul de fabricaţie, cînd materiile prime sînt utilizate, nici un antifloculant nu este prezent. Distribuţia mărimii măsurată după adăugarea de antifloculanţi dă totuşi numai o informaţie redusă despre actuala mărime a materialului în procesul de producţie.

MÜLLER, B.W., LUCKS, J.S., STAMPA, B. şi MÜLLER, R.H., Pharm.Ind.,52, nr.6, 1990, p.789.

M.M.

Recuperarea unor componente valoroase din produse cu puncte de fierbere ridicate. S-a elaborat o metodă originală de recuperare a substanţelor sensibile faţă de temperaturi ridicate din produse reziduale. Metoda constă din antrenarea produselor dorite cu vapori de apă sau cu vaporii altor substanţe ce au rol de gaz inert. Se prezintă schema tehnologică a instalaţiei şi utilajele principale: un evaporator tip Lurgi pentru antrenare cu un gaz inert şi coloană de distilare cu talere segmentate. Ca un exemplu se descrie detaliat recuperarea toluilendiizocianatului din reziduurile de rectificare răşinoase care apar în cursul obţinerii acestuia. S-a lucrat în vid, la presiune remanentă de 10-15 torr, folosind pentru antrenare vaporii de o-diclor- benzen. Sînt indicate condiţiile şi rezultatele a 12 probe de distilare efectuate. Aparatura şi tehnica de experimentare folosite pot fi aplicate pentru stabilirea condiţiilor de recuperare a diferitelor substanţe.

SKOCZYLAS, A., MAJEWSKI, W. şi DZIAK, J., Przem.Chem., 69, nr.4, 1990, p.166.

T.A.

Metode şi aplicaţii ale controlului statistic al procesului şi calităţii într-o instalaţie chimică. Prin introducerea unor tehnici computerizate pentru conducerea şi funcţionarea proceselor s-au creat premizele pentru realizarea efectivă şi economică a metodelor de asigurare a calităţii. În planul tehnicii de dirijare a proceselor s-a impus deja tehnica digitală modernă, chiar dacă sînt folosite doar funcţiuni fundamentale ca: indicarea, dirijarea, reglarea etc. În producţie sînt introduse în mod accentuat calculatoarele industriale. Pe baza acestor calculatoare integrate şi a parametrilor de proces s-a reuşit realizarea unor metode SQC/SPC (SQC = statistical quality control; SPC = statistical process control). În articol se discută scopurile şi definiţiile legate de SQC/SPC. În continuare sînt arătate metodele uzuale ale dirijării statistice a proceselor. Aceste metode au fost dezvoltate în industria de finisare. Sînt discutate probleme ale adaptibilităţii precum şi ale introducerii lor în procedeele uzuale ale dirijării proceselor. Atenţia este acordată proceselor continue. Un punct esenţial îl reprezintă includerea metodelor cunoscute în vederea menţinerii constanţei calităţii produselor. În final se descrie un concept de realizare pentru SQC/SPC în soluţii integrate cu ajutorul tehnicii digitale de dirijare a procesului şi calităţii. Sînt discutate exemple pentru introducerea de SPC în diverse tehnologii de procese.

KREITNER, H., KERSTING, F.-I. şi SCHULER, H., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.8, 1990, p.626.

E.B.

Sisteme-expert pentru dirijarea proceselor. Experienţe din proiectul colectiv TEX-1. Cu finalizarea proiectului colectiv TEX-1 (Technische Expertensysteme für die Diagnose, Dateninterpretation und Processführung), în primăvara anului 1989, s-a terminat colaborarea cu succes între mai multe firme mari din Germania în vederea elaborării unui proiect de cercetare care a avut drept scop ancorarea tehnologiei privitoare la sisteme-expert în întreprinderi din Germania. Sînt discutate criterii referitoare la calitatea de soft-ware. Dintre aspectele legate de tehnologia de soft-ware (metoda de programare, modelul de prelucrare, stilul de programare, limbajul programării), se dă atenţie stilurilor de programare, iar dintre acestea - programării orientate după obiect. În continuare se discută prelucrarea cunoştinţelor: redarea cunoştinţelor obţinute prin experienţă, paradigma regulelor, redarea cunoştinţelor legate de obiect, strategiile de diagnoză, strategiile de plan, conducerea unui proces. Legat de dobîndirea cunoştinţelor sînt arătate ca aspecte: dilema dobîndirii de cunoştinţe, un model pentru această dobîndire, mijloacele necesare etc. În final se arată evaluarea în momentul de faţă a tehnologiei, respectiv premizele actuale pentru hard-ware şi soft-ware. Se conclude că tehnica sistemelor-expert poate fi aplicată indubitabil pentru probleme ale dirijării unor procese, deşi sînt indicate anumite observaţii critice referitoare la viteza de realizare.

AHRENS, W., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.8, 1990, p.635.

E.B

COROZIUNE

Studiul aliajelor pasivate fier-crom cu ajutorul reducerii galvanostatice catodice. Din studiul menţionat în titlu s-au desprins următoarele concluzii: reducerea galvanostatică catodică a oxizilor de fier în soluţii tampon de borat cu pH 6,6 şi 8,4 şi densităţi de curent ridicate decurge în două trepte care corespund modelului cu două straturi - Υ - Fe_2O_3 şi Fe_3O_4. Grosimea stratului de Υ -Fe_2O_3 nu depinde de pH şi creşte linear cu creşterea potenţialului de formare a stratului pasivat. Reducerea stratului pasivat pentru aliajele Fe Cr decurge întotdeauna într-o singură treaptă, la potenţiale ce corespund reducerii stratului de Υ -Fe_2O_3, ceea ce coincide cu presupunerea existenţei unui strat $(Fe,Cr)_2O_3$. Se reduc numai oxizii de fier. Determinarea grosimilor straturilor din densitatea de sarcină duce la rezultate puţin micşorate, dar care redau corect dependenţa grosimii straturilor în funcţie de potenţialul de formare şi conţinutul de crom. S-au găsit grosimi de strat pasivat de 1-3 mm. Aceste grosimi cresc linear cu creşterea potenţialului de formare a stratului pasivat şi scad cu mărirea conţinutului de crom în aliaj.

GANZER, J., GARZ, I. şi MATTHESS, M., Korrosion, 21, nr.2, 1990, p.88.

T.A.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Modificarea tehnologiei de fabricare a bicarbonatului de sodiu şi sodei calcinate. S-a elaborat o metodă modificată de fabricare a bicarbonatului de sodiu, sodei calcinate şi clorurii de amoniu reziduale, cu reducerea cantităţii de ape reziduale. Bicarbonatul de sodiu tehnic se obţine direct din saramură şi bicarbonat de amoniu cristalin. Din clorura de amoniu se obţine amoniac sau, alternativ, se prelucrează la un îngrăşământ cu calciu, magneziu şi azot. O parte din clorura de calciu poate fi prelucrată la acid clorhidric soluţie şi anhidru. Se descriu avantajele scontate în comparaţie cu procedeul Solvay şi se indică unele consumuri specifice preconizate.

BORKOWSKI, B. şi KRÓL, J., Chemik, 43, nr.5, 1990, p.127.

T.A.

Despre transportul combinaţiilor fosforului în sistemul $HF/H_2O/H_3PO_4$. Procesul de obţinere a HF din gaze reziduale se aplică mai ales în industria de îngrăşăminte chimice cu fosfor, atît pentru valorificarea fluorului cît şi pentru protecţia mediului. Intermediar are loc formarea şi descompunerea termică a $NaHF_2$. Produsul ce rezultă este de obicei impurificat cu acid fosforic. Dintr-un studiu sistematic al volatilizării combinaţiilor cu fosfor prezente în proporţie de 1-5% în greut. la distilarea HF de diferite concentraţii între 40 şi 98-99% a rezultat că în HF condensat se găsesc 6-8 mg P_2O_5/100 g produs, cu excepţia distilării de HF de 98-99%, cînd în condesat s-au găsit 25 mg P_2O_5/100 g HF. Aceste cantităţi rezultă prin antrenarea cu faza de vapori a combinaţiilor POF_3, respectiv HPO_2F_2, formate în procesul de distilare. În toate cazurile, nivelul de impurificare cu P_2O_5 se încadrează în norma stabilită de maxim o,o4% în greut., ceea ce a permis să se breveteze un regim de condensare parţială la fabricarea HF anhidru din gaze reziduale cu conţinut de HF, care garantează puritatea HF conform normelor în vigoare.

HEINZ, D., EWERT, G., BÜTTNER, T. şi HOLLATZ, I., Z.Chem., 30, nr.5, 1990, p.185.

I.A.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Formarea de cocs la descompunerea termică a 1,2 - dicloretanului. Concluzii din experimente cu radiotrasori. Toate procedeele industriale bazate pe reacţii termice sau termocatalitice ale unor hidrocarburi includ formarea şi depunerea unor produse bogate în carbon, aşa-numitele cocsuri, care perturbă conducerea procesului şi necesită îndepărtarea lor periodică sau regenerarea catalizatorului. Stadiul actual de cunoştinţe nu permite, însă, înţelegerea etapelor elementare din desfăşurarea reacţiilor care conduc la formarea cocsului. Lucrarea de faţă descrie primele rezultate obţinute la experimentele efectuate cu radiotrasori cu privire la formarea cocsului la descompunerea termică a 1,2 - dicloretanului. Scopul ei a fost stabilirea sigură a rolului diferiţilor compuşi conţinuţi ca impurităţi în materia primă - 1,2-dicloretanul tehnic - sau formaţi în cursul pirolizei, ca precursori ai generării cocsului în concurenţă cu însuşi dicloretanul, cu clorura de vinil - produsul principal al reacţiei - şi cu radicalul dicloretil, care este purtătorul de catenă. Investigările au fost efectuate cu compuşi marcaţi cu izotopul ^{14}C. Se conclude că cocsul rezultă cu viteză egală din dicloretan, produsele primare de reacţii şi impurităţi. Un precursor efectiv al cocsului este cloroprenul. El se formează în cursul pirolizei, dar este prezent şi în dicloretanul tehnic în concentraţii pînă la 500 ppm. El are rol de iniţiator la formarea cocsului. Se discută şi rolul altor compuşi, existenţi sau generaţi în decursul pirolizei, ca generatori pentru formarea cocsului. În final se face o comparaţie între formarea cocsului la piroliza dicloretanului şi la cracarea cu vapori a benzinei, ambele fiind reacţii înlănţuite, omogene şi iniţiate termic. Se conclude că formarea cocsului poate fi diminuată prin aplicarea unor metode de purificare adecvate a şarjelor de dicloretan, de componente "critice", în cantităţi reduse, spre deosebire de cazul fracţiunilor de hidrocarburi, la care, pentru purificare, trebuie aplicate reacţii foarte profunde.

KOPINKE, F.D., ZYCHLINSKI, W., BÖTTGER, G. şi RODEWALD, D., Chem.Tech. (Leipzig), 42, nr.8, 1990, p.325.

E.B.

Clorură de vinil din 1,2-dicloretan.- Adnotări la stadiul actual de cunoştinţe. Deşi fabricarea clorurii de vinil a înregistrat în ultimul timp cifre de producţie crescînde, se observă manifestarea unui interes relativ minor pentru o aprofundare ştiinţifică mai intensă a procesului. Aceasta ar putea fi atribuit reacţiei, numai în aparenţă simplă, a descompunerii 1,2- dicloretanului, care se impune din ce în ce mai mult faţă de procedeul de hidroclorurare a acetilenei. La descompunerea termică a 1,2-dicloretanului, de deosebită însemnătate economică este, însă, valorificarea acidului clorhidric, rezultat în cantităţi enorme, concomitenmt cu clorură de vinil. Articolul de faţă oglindeşte stadiul actual al cunoştinţelor cu privire la acest proces. Sînt arătate lucrări referitoare la influenţarea procesului de descompunere termică a 1.2-dicloretanului, cu o specială indicaţie la o direcţie tehnologică nouă, anume aplicarea tehnicii laser, în curs de aplicare în ultimii zece ani. Pe larg se discută mecanismul şi cinetica reacţiei, în special iniţierea ei.

ZYCHLINSKI, W., FISCHMANN, J., RODEWALD, D. şi ONDRUSCHKA, B., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr.8, 1990, p.321.

E.B.

Oxidarea în pat fluidizat a n-butanului: un nou proces industrial pentru obţinerea anhidridei maleice. Este prezentastă o nouă tehnologie (ALMA) pentru fabricarea anhidridei maleice (AM) din n-butan dezvoltată de Alusuisse Italia şi LUMMUS Crest. Ea combină un sistem de oxidare în pat fluidizat şi un sistem de recuperare neapos. Sînt descrise cele 5 faze ale procesului ALMA: reacţia de oxidare a n-butanului cu aer în reactorul cu pat fluidizat; recuperarea AM; purificarea AM; purificarea solventului folosit; incinerarea. Opera de dezvoltare a procesului ALMA, începută în 1981, a suferit diferite etape de la proiectare pînă la intrarea în funcţiune a primei instalaţii industriale (în 1989, la Shin-Daikyowa - SDPC - în Yokkaichi, Japonia). Cercetări extensive au fost efectuate pentru combinarea cu succes a activităţii şi selectivităţii catalitice cu o înaltă rezistenţă la uzură a catalizatorului. În acest scop s-a folosit o instalaţie semiindustrială, care a permis confirmarea performanţelor catalitice şi rezistenţei mecanice ale catalizatorului, precum şi optimizarea aspectelor hidrodinamice ale patului fluidizat. Experimentările semiindustriale efectuate cu diverse sisteme catalitice au arătat că uzura catalizatorului ALMA este neglijabilă, chiar în condiţii severe de funcţionare. fapt confirmat ulterior în instalaţia industrială SDPC. În ceea ce priveşte compoziţia chimică, catalizatorul verificat este un complex de oxid de vanadiu şi fosfor (VPO). Sînt prezentate cîteva tehnologii moderne pentru obţinerea AM pe bază de n-butan.

STEFANI, G., BUDI, F., FUMAGALLI, C. şi SUCIU, G.D., Chim.Ind.(Milano), 72, nr.7, 1990, p.604

E.B.

Hidrogenarea selectivă a grăsimilor cu catalizatori organometalici de tip Ziegler-Sloan-Lapporte.I. Hidrogenarea selectivă a esterului metilic al acidului linolic şi a unor diene- model cu duble legături izolate. În cadrul programului de cercetare "Noi posibilităţi de

utilizare a uleiurilor şi grăsimilor naturale ca materii prime în chimie" s-a demonstrat că esterul metilic a acidului linolic poate fi hidrogenat ...ectiv la un produs mononesaturat, în condiţii deosebit de blînde, în ...unor catalizatori omogeni de tip Ziegler-Sloan-Lapporte pe ...l, cobalt sau paladiu. Pentru a elucida problema dacă ...e se datorează poziţiei 1,4 a celor două legături ...nţional s-au efectuat hidrogenări de substanţe ...or α, ω -diene cu catene de lungimi dierite, de la ...aceastã serie, o selectivitate semnificativă în ...olefine se manieste numai în cazul 1,4 ...elalte diene, cu distanţa dintre cele două duble ...aţă de cea din acidul linolic, selectivitatea ...se observă într-o măsură foarte mică sau deloc. ...explicarea acestui fenomen se propune un model de complecşi catalizatori-substrat de stabilitate diferită.

FELL, B. şi SCÄFER, W.,Fat.Sci.Technol., 92, nr.7, 1990, p.264.

I.A.

Acţiunea antioxidantă a tocoferolilor faţă de grăsimi şi uleiuri. Efectul tocoferolilor, ce se adaugă drept antioxidanţi pentru diminuarea principalelor cauze de deteriorare a grăsimilor şi uleiurilor, depinde atît de conţinutul în tocoferoli naturali cît şi de natura acizilor graşi din grăsimi. Efectul stabilizant, antioxidant, al acestor adaosuri este foarte bun în cazul lipidelor cu un conţinut scăzut de tocoferoli naturali, în primul rînd a grăsimilor naturale, dar şi al lipidelor sintetice folosite atît în industria de produse cosmetice şi farmaceutice cît şi în industria alimentară. Deşi uleiurile vegetale sînt bogate în tocoferoli naturali, aceştia se degradează parţial în timpul operaţiilor de rafinare şi depozitare ceea ce justifică adăugarea antioxidanţilor pe bază de tocoferoli şi la aceste produse. În acelaşi timp se recomandă adaosuri de substanţe reducătoare, de exemplu palmitatul de ascorbil. Sistemele de antioxidanţi trebuie să conţină de asemenea substanţe care leagă metalele grele.

TIMMERMANN, F., Fat Sci.Technol., 92, nr.5, 1990, p.201.

I.A.

Producţia de detergenţi sintetici în U.R.S.S. Se descrie dezvoltarea producţiei de detergenţi sintetici în U.R.S.S. şi distribuţia acesteia pe sortimente, ţinîndu-se cont de unele particularităţi specifice, în funcţie de tradiţii regionale şi naţionale, starea şi compoziţia apelor, caracteristicile ţesăturilor etc. Astfel, în U.R.S.S. ponderea ţesăturilc sintetice nu depăşeşte 10% - o cifră care diferă mult de cifrele similare din alte ţări europene. Sînt indicate datele privind tipurile de detergenţi utilizaţi şi recepturile tipice ale detergenţilor sub formă de pulberi, paste şi lichide.

JUSCHTSCHENKO, W.A., Seifen-Öle-Fette-WACHSE, 116, nr.15, 1990, p.589.

I.A.

MEDICAMENTE

Validarea umplerii aseptice a produselor farmaceutice sterile. II. Procedeul de umplere a fluidelor şi suspensiilor farmaceutice poate fi stimulat în timp ce mediul de cultură este umplut în flacoane via acele de umplere. Flaconul se aşază în maşină după ce suprafaţa interioară a flaconului a fost complet acoperită (acesta este incubat). Situaţia în cazul validării umplerii cu pulbere este diferită: în etapa de umplere solventul sau bulionul nutritiv este în adăugare la mediul de cultură sau placebo. În acest sens există mai multe posibilităţi, prima putînd simula procedeul de umplere. O posibilitate de validare de viitor constă în adăugarea de lichid în timpul procesului de umplere. Chiar dacă acest procedeu alterează secvenţa de umplere iniţială, această deviaţie poate fi acceptată. La sfîrşitul perioadei de incubare flacoanele umplute cu mediul de cultură sînt examinate macroscopic din punctul de vedere al creşterii. Contaminarea cu microorganisme ar trebui să fie în mare măsură diferenţiată. frecvenţa contaminării în timpul procedeului de umplere aseptică calculîndu-se potrivit unei ecuaţii $C\% = Nc. 100 / (N_F - N_D)$, în care C = viteza de contaminare, N_C = numărul total de containere umplute, N_D = numărul total de containere vătămate; N_F = numărul de containere nealterate prin creştere microbiană.

SEYFARTH, H. şi BARNICKEL, H., Drugs Made in Germany, nr.3, 1990, p.96.

M.M.

Formularea, umplerea şi liofilizarea medicamentelor pe bază de proteină. Alcătuirea unei formule de fabricaţie din o serie de ingrediente, a unui medicament finit aplicabil, depinde de utilizarea ingredientelor şi capacitatea lor de a fi prelucrate. Aproape fiecare ingredient proteinic o aplicare parenterală numai datorită instabilităţii sale chimice şi fizice. Medicamentele injectabile aparţinînd categoriei de preparate sterile sînt în mod uzual sterilizate prin căldură, dar produsele sterile sensibile la căldură pot fi fabricate şi umplute numai în condiţii aseptice. Ingredientele cele mai proteice în soluţie sînt de slabă durabilitate. Deci, în aceste cazuri, posibilităţile galenice de a forma un medicament stabil constă în a prelua ingredientele în formă de pulbere uscată sterilă şi în solvent de separare sterilizat prin căldură. Pentru alcătuirea formulei de fabricaţie a unui astfel de tip de medicamente autorii utilizează în cea mai mare măsură procedeul uscării prin îngheţare. Caracteristic pentru uscarea prin îngheţare este să se elimine apa din produsul îngheţat, fără topire. Autorii disting două faze de îngheţare şi de sublimare. Procedeul uscării prin îngheţare este determinat prin compoziţia medicamentului, cursul îngheţării, containerele medicamentului şi trebuie utilizat în mod individual pentru fiecare medicament. Sublimarea însă este posibilă sub punctul triplu. În plus, este important să se controleze procesul prin cursul presiunii şi al temperaturii astfel încît presiunea parţială a vaporilor de apă să fie întotdeauna sub acest punct. Uscarea este afectată în mod esenţial de transportul de energie pentru sublimare în proces şi de transportul vaporilor de apă din acesta.

BARNICKEL, H. von; Pharm.Ind., 52, nr.7, 1990, p.912.

M.M.

Dezvoltarea de forme farmaceutice finite, orale, cu ajutorul tehnicilor matematice multivariate. Pe baza modelului de regresie multivariat, forma optimă de dozaj ca şi parametrii metodelor optime au putut fi definite cu ajutorul metodelor de optimizare liniară. Atît funcţia Lagrange cît şi optimizarea de vector dau rezultate echivalente. În privinţa legilor matematice, funcţia Lagrange este una mai simplă şi manopera de rutină este mai uşor de executat. Timpii lungi de calculare pot fi dezavantajoşi. Utilizarea optimizării de vector va implica o mai profundă cunoaştere a optimizării în general şi a metodei însăşi. Ambele metode de optimizare au furnizat rezultate relevante, corespunzătoare atît în teorie cît şi în practică, ale problemelor de design a formelor farmaceutice finite.

PODCZECK, F.von şi WENZEL, U., Pharm.Ind., 52, nr.5, 1990, p.627.

M.M.

Test de eficacitate a conservării potrivit cu reglementările din DAB 9 (farmacopeea germană). Se prezintă primele moduri privind utilizarea conservanţilor în preparatele farmaceutice şi se descriu testele eficacităţii conservării, necesare în cazul acestor preparate. De asemenea, se discută posibilitatea utilizării unui test rapid. Testul

de testare a eficacităţii conservării, descris în DAB 9, este prezentat în întregime şi este suplimentat cu date ca rezultat al experienţei din aplicarea practică. În final, se prezintă necesitatea unei reglementări în textul prevăzut în Farmacopeea Europeană. Sînt indicate diferenţele, rezultate ale testării eficacităţii conservanţilor obţinute în Europa şi prevăzute în normativele în vigoare.

SEYFARTH, H. von şi LECHNER, U., Pharm.Ind., 52, nr.9, 1990, p.1129.

M.M.

APE REZIDUALE

Prelucrarea, cu ajutorul unor Wofatite, a apelor de spălare cromatice şi a băilor de cromatizare uzate provenite din galvanotehnică. În continuarea lucrărilor care s-au ocupat cu separarea, cu ajutorul unor Wofatite, a arsenului (V) şi antimoniului (V), s-a investigat dacă răşinile schimbătoare de ioni Wofatit KS 10, Wofatit AD 42 şi Wofatit SBW, în combinaţie, sînt adecvate pentru prelucrarea unor ape de spălare cromatice şi a unor băi de cromatare uzate şi dacă eluaţii rezultaţi sînt folosibili în galvanotehnică. Wofatitul KS 10 are drept matrice un copolimerizat din stiren-divinilbenzen, macroporos şi drept grupă activă -SO_3H, puternic acidă; la AD 42, matricea este din acelaşi copolimerizat macroporos, grupa activă fiind -CH_2-$N(CH_3)_2$, slab bazică; la SBW, matricea, formată din acelaşi tip de copolimerizat, are structură de gal, iar grupa activă este -CH_2- $N(CH_3)_3OH$, puternic bazică. Cercetările au urmărit, pe de o parte, separarea ionilor de Cr(VI) din apele de spălare şi refolosirea lor în băile de cromatare şi, pe de altă parte, reducerea parţială a ionilor, străini, de Fe(III), Zn(II) şi Cr(III) din băile de cromatizare, în vederea modificării duratei procesului. Etapele procedeului au fost lămurite pe o instalaţie de laborator cu schimbătorii de ioni menţionaţi. Varianta optimă s-a dovedit combinarea Wofatitului KS 10 (în forma H, respectiv K) cu Wofatitul AD 42 (în forma Cl). Descrierea procedeului oferă posibilitatea refolosirii, chiar pe scară mai mare, a cromului în cadrul procedeului. Eluatul, care conţine HCl, poate fi valorificat ca baiţ.

SCHADE, H., Chem.Tech. (Leipzig), 42, nr.8, 1990, p.339.

E.B.

Poluarea mediului cu produse clorurate termostabile. În cadrul cercetărilor ample privind formarea produselor clorurate termostabile, considerate a se găsi printre cei mai periculoşi poluanţi ai mediului înconjurător, s-a cercetat formarea dibenzodioxinelor policlorurate PCDD şi a dibenzofuranilor policloruraţi (PCDF) în procesul de ardere a deşeurilor urbane. Din analiza parametrilor de funcţionare şi a construcţiei instalaţiilor de ardere a acestor deşeuri a reieşit că formarea PCDD şi a PCDF constituie doar o p... spectrului de formare a produselor clorurate termostabile... incompletă. Prin găsirea unui mod de ardere opti... evitarea completă sau într-o măsură foarte mare a f... şi furanilor policloruraţi.

*** Chem.Ind., 113, nr.7, 1990, p.21.

Protecţia mediului înconjurător în industria chimică ...
Se analizează principalele surse de poluare a mediului în industria chimică din Polonia, care constituie în medie în jur de 10% din poluarea provocată de industrie în întregime. Se descriu măsurile preconizate în vederea diminuării poluării, printre care lucrări de cercetare-proiectare, de modernizări şi investiţii. Se compară situaţia din Polonia cu cea din alte ţări. Astfel, de ex., emisia SO_2 în atmosferă în Polonia este de 4,3 milioane t/an, în comparaţie cu 3,2 milioane t în Cehoslovacia sau 2,6 milioane t în R.F.G. Totuşi, indicii de emisie pe cap de locuitor sau pe 1 km^2 în Polonia sînt mai scăzuţi în comparaţie cu Cehoslovacia. În ce priveşte emisia de oxizi de azot, aceasta este cantitativ mai mică în Polonia în comparaţie cu Franţa, Ungaria, Austria sau Suedia.

PAPROCKI, J., Chemik, 43, nr.4, 1990, p.93.

T.A.

DIVERSE

Biodisponibilitate, bioechivalenţă. Se discută despre biodisponibilitatea şi bioechivalenţa produselor cu eliberare imediată ce au condus la un consens de atins mai departe. Desigur că există o serie de probleme care mai trebuie discutate în viitor, de exemplu, importanţa efectelor nutriţiei ca şi analizele enantiomerilor şi metaboliţilor activi, evaluarea de medicamente cu timpi de înjumătăţire mai lungi sau de medicamente de mare variabilitate, definirea şi normalizarea conţinutului. Pe baza rezultatelor simpozionului biointernaţional Toronto'89, se recomandă şi se discută posibilitatea de rezolvare a acestor probleme ca şi un concept pentru evaluarea calităţii medicamentelor nesistemice.. Se reprezintă bioechivalenţa în cazul medicamentelor retard; curbele concentraţiei plasmatice după aplicarea de diclofenac sub formă de comprimate şi la aplicarea topică de microemulsii.

BLUME, H., Pharm.Ind., 52, nr.6, 1990, p.775.

M.M.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131, Bucureşti, CP 12–202, telefon 37.25.93, telex 10944 ichim.

Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. C. Bosianu 27-29, Sector IV; telefon 38.53.55 sau 37.65.00 int. 148; cont virament 30.14.1.05.01 B.N. Română, filiala sector IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin: Rompresfilatelia, sectorul export-import presă, P.O. Box 12–201, telex 10376–prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr.64-66, România.

CHIMINFORM DATA S.A.

SOCIETATE SPECIALIZATA IN CERCETAREA DOCUMENTARA SI ANALIZA INFORMATIILOR

SOCIETATEA COMERCIALĂ "CHIMINFORM DATA" S.A., specializată în cercetarea documentară şi analiza informaţiilor, vă asigură următoarele servicii:

- **Servicii de bibliotecă** – singura modalitate de acces la cea mai mare şi mai completă memorie bibliotecară specializată pentru chimie şi petrochimie din ţară (1000 colecţii reviste, 50 000 cărţi şi enciclopedii, 17 colecţii ale celor mai mari servicii de referare)
- **Servicii de semnalare pentru informarea tematică, curentă şi retrospectivă:**

Buletinele de informare selectivă pe subdomeniile chimie;

Cercetări bibliografice retrospective pe teme indicate de beneficiar.

- **Publicaţii pentru informarea generală curentă:**

Noutăţi din industria chimică şi petrochimică;

Indicatori tehnico-economici în chimie şi petrochimie;

Informaţii statistice privind industria chimică şi petrochimică;

Buletin de informare şi documentare ştiinţifică, tehnică şi economică, chimie şi petrochimie;

Probleme de management şi marketing.

- **Studii de cercetare documentară şi evaluare critică,** cu caracter tehnologic sau/şi conjunctural, de piaţă.
- **Servicii Info-Eco:**

Dosare – ţări (studii privind informaţii generale, industria chimică şi comerţul exterior al unei ţări),

Dosare – firme (studii privind cifra de afaceri, beneficiile, investiţiile, cheltuielile C & D ale unei firme).

- **Servicii de comunicaţie** (consulting)

Pentru a accelera reintegrarea agenţilor economici din industria chimică şi petrochimică în circuitul economic intern şi extern, respectiv pentru a pune în legătură cererea cu oferta "CHIMINFORM DATA" S.A. îşi propune să acţioneze, ca un *intermediar activ,* între unitatea dvs. şi alţi agenţi economici, firme, organizaţii internaţionale prin:

A. Crearea şi gestionarea a 2 mari servicii automatizate:

- Baza de date pentru produsele chimice şi petrochimice solicitate la import;
- Baza de date "Agenţii economici din industria chimică românească".

B. Organizarea de simpozioane, zile tehnice, mese rotunde etc., cu parteneri din ţară şi străinătate, cu multiplicarea şi difuzarea programelor acestor acţiuni.

- **Servicii de traducere, retroversiune, microfişare şi xerocopiere la cerere,** pe bază de comenzi.
- **Revistele de specialitate:**

Revista de Chimie

Materiale Plastice

publică articole ştiinţifice, informaţii tehnice şi economice, semnalează noutăţi în industria chimică şi petrochimică şi în construcţia de utilaje specifice domeniului, informaţii comerciale de management şi marketing, protecţia mediului, reclame pentru produse şi tehnologii noi, reclame pentru profilul de activitate al agenţilor economici din ţară şi străinătate, lista agenţilor economici din domeniul chimiei şi petrochimiei ş.a.

***

De reţinut:

În cazul în care optaţi pentru o **documentare globală,** apelînd la toate serviciile pe care le oferă "Chiminform DATA" S.A., soluţia cea mai completă pentru aducerea la zi a informaţiilor necesare pentru un produs sau o tehnologie, veţi avea **următoarele facilităţi:**

- Servicii de împrumut ale periodicelor existente în fondul documentar;
- Prioritate absolută la serviciile de traducere, retroversiune, microfişare şi xerocopiere;
- Reduceri ale costurilor serviciilor de comunicaţie.

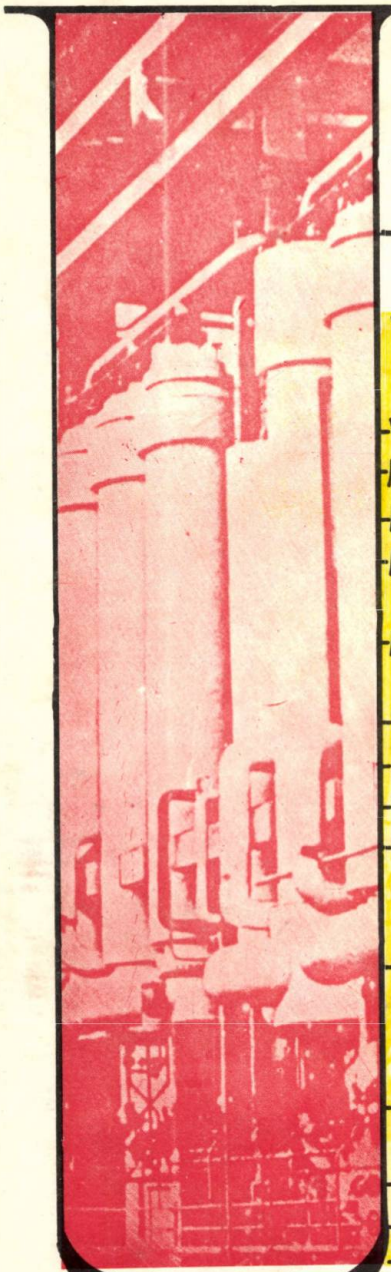
***

Adresa: CHIMINFORM DATA S.A.
Calea Plevnei nr. 139, Sector 6
Bucuresti 77134
Telefon : 37.22.01
Telex : 10944 ichim

CEL MAI MARE PRODUCATOR DE INGRASAMINTE CHIMICE DIN ROMANIA

TURNU S.A.

O FIRMA DE PRESTIGIU A CAREI DEVIZA ESTE CALITATEA



va oferă

- UREE
- AMONIAC
- ACID SULFURIC
- ACID FOSFORIC TEHNIC
- ACID FOSFORIC PURIFICAT
- SARURI DE FLUOR
- AZOTAT DE AMONIU
- NITROCALCAR
- INGRASAMINTE complexe cu solubilitate totala în apa: DAP, NP, NPK
- INGRASAMINTE complexe cu solubilitate partială în apa: NP, NPK, nitrofosfati
- INGRASAMINTE LICHIDE CU AZOT
- UTILAJ TEHNOLOGIC
- PIESE DE SCHIMB
- SERVICII -

TURNU S.A. *ESTE PARTENERUL DE AFACERI A PESTE 50 DE ȚĂRI DIN 5 CONTINENTE, AVÎND O EXPERIENȚĂ DE PESTE 25 ANI ÎN FABRICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE SIMPLE ȘI COMPLEXE*

EXPORTUL NOSTRU DE-A LUNGUL ANILOR

EUROPA : Anglia, Danemarca, Belgia, Germania, Polonia, Franța, Liechtenstein, Austria, Elveția, Italia, Iugoslavia, Spania, Cipru, Bulgaria, Turcia, Grecia.

ASIA : Siria, Israel, Iran, India, Pakistan, URSS, Bangladesh, China, Birmania, Thailanda, Singapore, Malaesia, Vietnam, Japonia, Filipine, Sri Lanka, Arabia Saudită, Yemen.

AFRICA: Algeria, Tunisia, Libia, Egipt, Liban, Nigeria, Sudan, Etiopia, Zambia, Togo, Kenya, Maroc.

AMERICA DE NORD: S.U.A., Mexic.

AMERICA DE SUD : Guatemala, Venezuela, Columbia, Peru, Brazilia, Argentina

NU EZITAȚI SĂ NE CONTACTAȚI !!!

TURNU S A

Turnu Măgurele
ROMÂNIA
Str. PORTULUI Nr. 1

Telefon : (90) 14 73 98
Telex : 84113
Fax : (914) 14211

E 1446

6-7·91

REVISTA DE CHIMIE

- CHIMIE
- PETROCHIMIE
- INGINERIE CHIMICĂ
- UTILAJ CHIMIC

București
România

aprilie – mai 1991
vol.42, pag. 173-268
Chem. Abs.:
RCBUAU 42 (4-5) 173-268 (1991)

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1992

LA PUBLICAŢIILE

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:
CHIMINFORM DATA S. A. : Bucureşti, Calea Plevnei, nr.139, sector VI, telefon 37.65.00, int. 148 sau 37.25.93, cont virament:301.45.07.01 B.C. Română, Filiala sector VI.

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE

materiale plastice

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

Abonnements par:
CHIMINFORM DATA S. A. ROUMANIE - BUCAREST, 139, Calea Plevnei, secteur VI, 77131, C.P. 12-202, compte de virament: 301.45.07.01 B.C.R., filiale secteur VI. côut d'un abonnement: 125 $ - REVISTA DE CHIMIE, et 60 $ - Materiale Plastice.

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

iunie – iulie 1991
vol. 42, pag. 269–372
Chem. Abs.:
RCBUAU 42(6–7) 269–372 (1991)

6 – 7

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

RADU ACATRINEI; EMILIAN ANGELESCU; VIRGILIU BĂNCILĂ; GHEORGHE BRANIŞTE; VIORICA DOBRESCU; MIRCEA GHEORGHIU; ADRIAN GRIGORESCU; EMIL GEORGESCU; IONEL HAIDUC; GRIGORE HARJA; VALERIU JINESCU; DUMITRU MARGHITA; LUCIAN MOŢIU; TEODOR MĂCEAN; ADRIAN MĂGUREANU; OLIVIU POPA; IOAN PREJMEREANU; MARIN RĂMNEANŢU; CORNEL TODIREANU; RODICA VÎLCU; RADU VLĂDEA; ION ZGÎIA; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

G. NEDELCU şi I. V. NICOLESCU
Oxidehidrogenerea n-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu.V. Stabilirea gradului de reducere a catalizatorilor din sistemul MgO.n Fe_2O_3 prin analiza termogravimetrică 273

R. AVRAM, I. CĂLINESCU, E. VUERIC şi D. SAVU
Optimizarea separării prin extracţie a antracenului. I. 279

T. CONSTANTINESCU, G. RUSĂNESCU, F. MARINESCU, S. RĂDULESCU, L. MUTIHAC şi C. STĂNCIOIU
Procedeu pentru prelucrarea gudronului de lemn. II. Obţinerea fracţiunilor neutre, acizi carboxilici şi a celor fenolice 283

S. STERNBERG şi M. UNGUREANU
Calculul curbelor I-E în procese de oxidare anodică controlate de absorbţie şi transfer de sarcină în regim staţionar 288

V. PETRESCU, A. COTÎRŢĂ şi S. PETRESCU
Determinări calorimetrice ale proprietăţilor unor sisteme topite în vederea stocării termice a energiei 293

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG şi L. APĂTEANU
Mecanismul dizolvării anodice a unor metale în medii apoase şi neapoase 296

M. BELCU şi E. PINCOVSCHI
Mecanismul creşterii solubilităţii carbonatului de calciu în soluţii de săruri de amoniu 304

G. SOARE
Un nou mecanism al transferului termic la fierberea nucleată 308

S. NICOLA, G. DAMIAN şi G. IVĂNUŞ
Model matematic pentru stratul fluidizat neizoterm 313

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN şi I. SIMINICEANU
Modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu straturi pentru sinteza amoniacului.II. Modelul de dispersie bidimensional cu doi parametri 319

M. RADU, A. ŞTEFAN, B. ICOBEŢ şi G. JINESCU
Algoritm de dimensionare tehnologică a recipientelor neşicanate prevăzute cu dispozitive mecanice de amestecare 325

L. VLĂDESCU şi S. CĂPITĂNESCU
Demineralizarea catalazei recuperate din reziduuri de micelii. Folosirea răşinilor schimbătoare de ioni obişnuite 332

M. NIŢĂ, E. NEGOESCU, G. CHIRIAC şi M. BOTEA
Aplicaţii ale cromatografiei în fază gazoasă pentru determinarea masei moleculare a unor polietilenglicoli indigeni 336

I. H. PLONSKI, M. TOADER şi F. BEREVOIANU
Metodă de decontaminare a componentelor din oţel carbon ale circuitului primar al centralelor nuclearo-energetice tip PHWR 340

Brevete 278 • Cooperare–dezvoltare 353 • Cronică 292 • Documentare 354 • Informaţii tehnico–ştiinţifice 345 • Recenzii 318 • • Societăţi comerciale din chimie şi petrochimie 363 •

INHALT

G. NEDELCU, I. V. NICOLESCU
Oxydehydrierung der n-Butene zu Butadien auf Magnesiumferritkatalysatoren. V.Ermittelung des Reduktionsgrades der Kathalysatoren welche zum System MgO.n Fe_2O_3 gehören, durch Thermogravimetrische Analyse 273

R. AVRAM, I. CĂLINESCU, E. VUERIC, D. SAVU
Optimierung der Trennung durch Extrakion des Anthrazens. I. 279

T. CONSTANTINESCU, G. RUSĂNESCU, F. MARINESCU, S. RĂDULESCU, L. MUTIHAC, C. STĂNCIOIU
Verfahren zur Bearbeitung von Holzteer. II. Erhaltung der Neutralfraktion, der Kraboxylsäuren und der Phenolfraktionen 283

S. STERNBERG, M.UNGUREANU
Ermittelung der I-E Kurven in anodyschen Oxydationsprozessen welche durch Absorbtion und Ladungsübertragung im Dauerzustand kontrolliert werden 288

V. PETRESCU, A. COTÎRŢĂ, S. PETRESCU
Kalorimetrische Bestimmung der Eigenschaften einiger geschmolzener Systeme im Zusammenhang mit der thermischen Aufstapelung der Energie 293

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, L. APĂTEANU
Mechanismus der anodischen Entwicklung einiger Metalle in wässrigen und nichtwässringen Medien 296

M. BELCU, E. PINCOVSCHI
Mechanismus der Löslichkeitserhöhung des Kalziumkarbonats in Ammoniumsalzlösungen 304

G. SOARE
Ein neuer Mechanismum der thermischen Übertragung des Kernkochvorgangs 308

S. NICOLA, G. DAMIAN, G. IVĂNUŞ
Mathematisches Modell für nichtisothermes Fließbett 313

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. SIMINICEANU
Mathematische Modellierung der kathalytischen Reaktoren mit Schichten zur Synthese des Ammoniaks. II.Bidimensionelles Dispersionsmodell mit zwei Parameter 319

M. RADU, A. ŞTEFAN, B. ICOBEŢ, G. JINESCU
Algorithmus zur technologischen Bemessung der mit mechanischen Mischvorrichtungen vorgesehenen Behälter welche keine Leitwände aufweisen 325

SOMMAIRE

G. NEDELCU, I. V. NICOLESCU
Oxydéhydrogénation des n-butènes à butadiène sur sur catalyseurs de ferrite de magnésium.V.Etablissement du degré de réduction des catalyseurs du système MgO.n Fe_2O_3 par analyse Thermogravimétrique 273

R. AVRAM, I. CĂLINESCU, E. VUERIC, D. SAVU
Optimisation de la séparation par extraction de l'anthracène. I. 279

T. CONSTANTINESCU, G. RUSĂNESCU, F. MARINESCU, S. RĂDULESCU, L.MUTIHAC, C. STĂNCIOIU
Procédé pour le traitment du goudron du bois. II. Obtenention des fractions neutres, acides carboxyliques et les fractions phénoliques 283

S. ŞTERNBERG, M.UNGUREANU
Calcul des courbes I-E aux processus d'oxydation anodique controlés par absorption et transfert de charge en régime stationaire 288

V. PETRESCU, A. COTÎRŢĂ, S. PETRESCU
Déterminaisons calorimétriques des propriétés de quelques systèmes fondus en vue du stockage thermique de l'énergie 293

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, L. APĂTEANU
Mécanisme de la dissolution anodique de quelques métaux en milieux aqueux et non-aqueux 296

M. BELCU, E. PINCOVSCHI
Mécanisme de la croissance de la solubilité du carbonate de calcium en solutions de sels d'ammonium 304

G. SOARE
Un nouveaux mécanisme du transfert thermique de cuisson 308

S. NICOLA, G. DAMIAN, G. IVĂNUŞ
Modèle mathématique pour la couche fluidisée nonisotherme 313

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. SIMINICEANU
Modelage mathématique des réacteurs catalytiques à couches pour la synthèse de l'ammoniac. II.Modèle de disperssion bidimensionel à deux paramètres 319

M. RADU, A. ŞTEFAN, B. ICOBEŢ, G. JINESCU
Algorithme du calcul des dimensions technologiques des récipients nonchicanés prévus à dispositifs mécaniques de mélangeage 325

L. VLĂDESCU, S. CĂPITĂNESCU
Demineralisation der aus Mizellenresten erhaltenen Katalase. Anwendung der Harze welche als einfache Ionenaustauscher wirken 332

M. NIŢĂ, E. NEGOESCU, G. CHIRIAC, M. BOTEA
Anwendungen der Gaschromatographie zur Ermittelung der Molekularmasse einiger einheimischer Polyäthylenglykole 336

I.H. P LONSCHI, M. TOADER, F. BEREVOIANU
Methode zur Dekontamination der Komponenten aus Kohlenstoffstahl des Primärkreises der kernenergetischen Zentralen vom Typ PHWR 340

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

I. VLĂDESCU, S. CĂPITĂNESCU
Déminéralisation de la catalase récupéré des résidus de mycéliums. Utilisation des résines échangeuses d'ions communes 332

M. NIŢĂ, E. NEGOESCU, G. CHIRIAC, M. BOTEA
Applications de la chromatographie en phase gaseuse pour déterminer la masse moléculaire de quelques polyéthylènglicols indigènes 336

I. H. PLONSKI, M. TOADER, F. BEREVOIANU
Méthode de contamination des composantes en acier carbon du circuit primaire des centrales nucléaro-énergétiques de type PHWR 340

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

CONTENTS

G. NEDELCU, I. V. NICOLESCU
Oxidehydrogenation of n-Butenes to Butadiene on Magnesium Ferrite Catalysts.V. Establishing the Reduction Degree of Catalysts in $MgO.nFe_2O_3$ System by Thermogravimetric Analysis 273

R. AVRAM, I. CĂLINESCU, E. VUERIC, D. SAVU
Optimization of Anthracene Separation by Extraction. I. 279

T. CONSTANTINESCU, G. RUSĂNESCU, F. MARINESCU, S. RĂDULESCU, L. MUTIHAC, C. STĂNCIOIU
Method of Wood-Tar Processing. II. Obtaining of neutral Fraction, Carboxylic Acid and Phenolic Fractions 283

S. STERNBERG, M. UNGUREANU
Calculation of I-E Curves in Anodic Oxidation Processes Controlled by Absorbtion and Charge Transfer in Stationary System 288

V. PETRESCU, A. COTÎRŢĂ, S. PETRESCU
Calorimetric Determination of Properties of Molten Systems for Thermal Storage of Energy 293

СОДЕРЖАНИЕ

Г. НЕДЕЛКУ, И. В. НИКОЛЕСКУ
Окидегидрогенизация н–бутенов до бутадиена на катализаторах из феррита магния V. Установление степени восстановления катализаторов системы $MgO.nFe_2O_3$. при помощи термогравиметрического анализа 273

Р. АВРАМ, И. КЭЛИНЕСКУ, Э. ВУЕРИК, Д. САВУ
Оптимизирование выделения антрацена экстракцией 279

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, Г. РУСЭНЕСКУ, Ф. МАРИНЕСКУ, Ц. РЭДУЛЕСКУ, Л. МУТИХАК, К. СТЭНОЮ
Метод переработки древесного гудрона. II. Получение нейтральной фракции, фракции карбоновых кислот и фенольных фракций 283

С. ШТЕРНБЕРГ, М. УНГУРЯНУ
Расчёт кривых I-E в процессах анодного окисления контролируемых адсорбцией и переносом заряда в стационарном режиме 288

В. ПЕТРЕСКУ, А. КОТЫРЦЭ, С. ПЕТРЕСКУ
Калориметрическое определение свойств некоторых расплавленных систем с термического хранения энергии 293

V. BRÂNZOI, S. STERNBERG, L. APĂTEANU
Anodic Dissolution of Metals in Aqueous and Non-Aqueous Media 296

M. BELCU, E. PINCOVSCHI
Method of Increasing Calcium Carbonate Solubility in Ammonium Salt Solutions 304

G.SOARE
New Thermal Transfer Mechanism for Nucleate Boiling 308

S. NICOLA, G. DAMIAN, G. IVĂNUŞ
Mathematical Model for the Non-isothermal Fluidized bed 313

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. SIMINICEANU
Mathematical Modelling of Catalytic Reactors with BEds for Ammonia Synthesis.II.Bidimensional Dispersion Model with Two Parameters 319

M. RADU, A. STEFAN, B. ICOBEŢ, G. JINESCU
Algorithm of Technological Dimensioning of Nonbaffled Tanks Equipped with Mechanical Mixing Devices 325

L.VLĂDESCU, S.CĂPITĂNESCU
Demineralization of Water Recovered from Micelle Wastes. Usage of Common Ion Exchange Resins 332

M. NIŢĂ, E. NEGOESCU, G. CHIRIAC, M. BOTEA
Application of Gas Chromatography for Determination of Molecular Mass of Indigenous Polyethylenglycols 336

I. H. PLONSKI, M. TOADER, F. BEREVOIANU
Decontamination of Carbon Steel Parts in Primary Circuits of PHWR Nuclear Power Plant 340

В. БРЫНЗОИ, С. ШТЕРНБЕРГ, Л. АПЭТЯНУ
Механизм анодного растворения некоторых металлов в водных и неводных средах 296

М. БЕЛКУ, Э. ПИНКОВЦКИ
Механизм увеличения растворимости карбоната кальция в растворах солей аммония 304

Г. СОАРЕ
Новый механизм теплопередачи при нуклеатной кинетики 308

С. НИКОЛА, Г. ДАМИАН, Г. ИВЭНУШ
Математическая модель неизотермического псевдоожи жеенного с л о я 313

И. ГРИГОРИУ, И. БАЛАСАНИАН, И. СИМИНИЧАНУ
Математическое моделирование многослойных каталити ческих реакторов синтеза амиака.II.Двухразмерная диспер сионная модель с двумя параметрами 319

М. РАДУ, А. ШТЕФАН, Б. ИКОБЕЦ, Г. ЖИНЕСКУ
Алгоритм для технологического расчёта сосудов без перего родок снабженных механическими приспособлениями для перемешивания 325

И. ВЛЭДЕСКУ, С. КЭПИТЭНЕСКУ
Деминерализация каталазы рекуперированной из остатков мицелиев Использование обычных ионобменных смол 332

М. НИЦЭ, Э. НЕГОЕСКУ, Г. КИРИАК, М. БОТЯ
Применение газовой хроматографии для определения моле кулярной массы некоторых отечественных полиэтиле- нглико лей 336

Н. Х. ПЛОНСКИ, М. ТОАДЕР, Ф. БЕРЕВОЯНУ
Метод обеззараживания компонентов из углеродистой стали входяших в состав первичного контура ядерно - энерге тичецких стансий типа PHWR 340

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12 – 202, România

Желающие вступить в пербеписку авторами могут ориться по сдедующему адресу:

Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P.2-202, România

GHEORGHE NEDELCU
IOAN V. NICOLESCU

Oxidehidrogenarea n-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu

V. Stabilirea gradului de reducere a catalizatorilor din sistemul MgO. n Fe_2O_3 prin analiza termogravimetrică

C.Z.:66.094.1:547.313.4:66.097.3

The reduction degree of the catalysts in the MgO.nFe_2O_3 catalytic system was studied by the thermogravimetric analysis in accordance with the following parameters: -n value (n = 1,2,3,4 and 5); -nature of the reducing agent (hydrogene, methane and n-butene); - reduction temperature and time.

The obtained experimental results made possible to establish the optimal reduction conditions of the catalyst which ensure a maximum catalytic activity.

Используя метод термогравиметрического анализа изучалась степень восстановления катализаторов каталитической системы MgO .nFe2O3 в зависимости от значения H(H 1 2 3 4 и 5) природы восстановитетеля водород метан и н бутены температуры и времени восстановления. Полученные экспериментальные результаты позволили установить оптимальные условия восстановления катализаторов которые обеспечивают максимальную каталитическую активность

Catalizatorii utilizaţi în reacţia de oxidehidrogenare a *n* - butenelor la butadienă sînt foarte diferiţi din punct de vedere al compoziţiei de fază, ei fiind caracterizaţi ca nişte compuşi oxidici nestoichiometrici, în care unul dintre metale are cel puţin două stări de oxidare în afară de starea zero. Dintre aceste metale se pot cita: Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Sn, Sb etc. [1 – 5].

În afară de metalul de polioxidare, catalizatorii pentru oxidehidrogenare conţin unul sau mai multe metale în stare de monooxidare, ca, de exemplu: Mg, Zn, Al, Cd etc.

Catalizatorii de tip feritic se utilizează cu mult succes în reacţia de oxidehidrogenare a *n* - butenelor la butadienă datorită activităţii catalitice ridicate pe care o au, precum şi a stabilităţii lor în timp [6 – 8].

Un rol important, pe lîngă metoda de preparare a catalizatorului, compoziţia chimică şi regimul de tratament termic, în obţinerea performanţei maxime a catalizatorului de tip feritic, îl au activarea prin reducere a acestuia cu un agent reducător, ca: hidrogen, hidrocarbură gazoasă, monooxid de carbon etc., precum şi interacţiunile mediului de reacţie cu suprafaţa catalizatorului, interacţiuni care duc la modificarea energetică a acestuia, care determină în final activitatea catalitică maximă [9, 10].

În general, un catalizator complet oxidat duce la produse de oxidare totală; pe măsură ce suprafaţa se reduce sensul reacţiei se schimbă în domeniul oxidării selective.

La o stare parţial redusă viteza reacţiei de reducere şi oxidare a catalizatorului coincide destul de bine cu viteza reacţiei catalitice, ceea ce indică faptul că reacţia decurge după un mecanism de fază oxidoreducător pe o suprafaţă parţial redusă [11.12].

Între mediul de reacţie şi catalizator se stabileşte o stare staţionară a catalizatorului, reacţia decurgînd pe o suprafaţă parţial redusă [13].

Complexitatea procesului de oxidehidrogenare a *n* - butenelor la butadienă se reflectă în performanţele catalitice superioare ale catalizatorului de tip feritic, dependente de numeroşi factori ca: alegerea metodei de preparare, compoziţia chimică, regimul de tratament termic, activarea catalizatorului şi exploatarea sa în condiţii optime de operare.

În lucrare se prezintă datele obţinute în urma studiului efectuat în vederea stabilirii gradului de reducere a catalizatorilor din sistemul catalitic MgO. *n* Fe_2O_3 prin utilizarea analizei termogravimetrice, în funcţie de valoarea lui *n*, natura agentului reducător şi de condiţiile practice alese, în corelare cu activitatea catalitică.

Partea experimentală. Rezultate şi discuţii

Activitatea catalizatorilor de tip ferită de magneziu, din sistemul catalitic MgO. *n* Fe_2O_3, pentru *n* = 1, 2, 3, 4 şi 5 este dependentă, pe lîngă alţi factori, de valoarea lui *n*, care condiţionează compoziţia chimică a catalizatorilor.

În etapa de tratament termic, la temperatura de 1000°C, în urma reacţiei dintre Fe_2O_3 şi MgO - materii prime utilizate la prepararea catalizatorilor - se formează ferita de magneziu - $MgFe_2O_4$ - conform reacţiei:

$$Fe_2O_3 + MgO \longrightarrow MgFe_2O_4$$

care are o structură spinelică inversă.

Considerînd că reacţia dintre oxizii metalici decurge cu randament de 100%, rezultă că, în funcţie de valoarea lui n, catalizatorii de tip feritic conţin, în afara cazului *n* = 1, Fe_2O_3 în exces, a cărui valoare este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

EXCESUL DE Fe_2O_3 (CALCULAT) DIN SISTEMUL CATALITIC MgO. n Fe_2O_3, ÎN FUNCŢIE DE VALOAREA LUI n

n	Formula	$MgFe_2O_4$, % gr.	Fe_2O_3, % gr.
1	MgO. Fe_2O_3	100,00	–
2	MgO. 2 Fe_2O_3	55,56	44,44
3	MgO. 3 Fe_2O_3	38,47	61,53
4	MgO. 4 Fe_2O_3	29,42	70,58
5	MgO. 5 Fe_2O_3	23,81	76,19

Pentru a stabili gradul de reducere a catalizatorilor din sistemul catalitic MgO. *n* Fe_2O_3 s-au luat în considerare următoarele aspecte.

În etapa de activare prin reducere a catalizatorului de tip feritic, Fe^{3+} din catalizator poate fi redus la Fe^0 sau Fe^{2+}, în funcţie de natura agentului de reducere şi de condiţiile practice de lucru. Reducerea Fe^{3+} calitativ şi cantitativ la Fe^0 sau Fe^{2+} este condiţionată şi de poziţia sa, şi anume:

- în Fe_2O_3 din exces;
- în structura spinelică a feritei– $MgFe_2O_4$– în golurile tetraedrice sau golurile octaedrice.

Reducerea Fe^{3+} la Fe^0 sau Fe^{2+} determină o scădere în greutate a probei de catalizator, scădere condiţionată valoric de cantitatea de Fe^{3+} redus şi de forma sa finală: Fe^0 sau Fe^{2+}.

Analiza termogravimetrică a catalizatorului redus, efectuată în mediu oxidant (aer), va determina oxidarea Fe^0 şi Fe^{2+} la Fe^{3+}, ceea ce va provoca o creştere a greutăţii probei, care va fi pusă în evidenţă de curba TG. Creşterea în greutate a probei în timpul analizei termogravimetrice va fi egală cu scăderea în greutate a probei în timpul reducerii, ceea ce permite să se aprecieze gradul de reducere al catalizatorului.

Reacţia de oxidare a Fe^0 şi Fe^{2+} la Fe^{3+} fiind exotermă, pe curba DTA vor apărea picuri exoterme caracteristice.

Din calculul stoichiometric, creşterea în greutate a unei probe care conţine numai Fe^0, în cazul în care se oxidează cantitativ la Fe^{3+}, este de 42,85 %, iar în cazul în care ar conţine numai Fe^{2+} care se oxidează la Fe^{3+} cantitativ, creşterea în greutate este de 11,11 %.

În vederea stabilirii gradului de reducere a catalizatorului, probele au fost prelucrate astfel:

- catalizatorii au fost reduşi într-un microreactor catalitic, în condiţii stabilite de temperatură şi de timp, cu diverşi agenţi reducători;
- după reducere, catalizatorii au fost răciţi în microreactor, în atmosferă inertă de argon, pînă la temperatura camerei, după care probele au fost analizate termogravimetric în următoarele condiţii:
- domeniul de temperatură, 20 - 1000°C;
- viteza de creştere a temperaturii, 10°C / min;
- probă etalon, Al_2O_3 calcinat la 1200°C;
- mediu, aer static;
- creuzet, platină.

1. Influenţa naturii agentului de reducere asupra gradului de reducere a catalizatorilor

Catalizatorii de tip feritic din sistemul MgO. *n* Fe_2O_3, pentru *n* = 1, 2, 3, 4 şi 5, au fost reduşi cu hidrogen, metan şi *n* - butene la 500°C timp de 60, 120 şi, respectiv, 180 min cu un debit de 50 cm^3/ min / 5 cm^3 catalizator, după care au fost analizaţi termogravimetric, obţinîndu-se curbele caracteristice DTA şi TG redate în figurile 1, 2 şi 3, care conduc la următoarele observaţii:

- gradul de reducere a catalizatorilor creşte cu creşterea valorii lui *n*;
- domeniul de temperatură în care are loc oxidarea fierului creşte cu creşterea lui *n*;
- creşterea în greutate a catalizatorilor permite să se stabilească că, la reducerea cu hidrogen Fe^{3+}, se reduce la Fe^{2+} şi la Fe^0;
- la reducerea catalizatorilor cu metan sau n - butene, Fe^{3+} se reduce numai pînă la Fe^{2+};
- gradul de reducere a catalizatorilor scade cu scăderea caracterului reducător al agentului în ordinea: *n* - butene < metan < hidrogen;
- pentru toţi agenţii de reducere, reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} şi Fe^0 nu se face cantitativ; după reducere catalizatorii mai conţin Fe^{3+};
- creşterea în greutate a probelor de catalizatori, indicată de curba TG, este asociată cu picuri exoterme pe curba DTA;
- în cazul reducerii cu metan sau *n* - butene, picurile exoterme de pe curba DTA nu prezintă proeminenţe, ele avînd aspect regulat;
- în cazul reducerii catalizatorilor cu hidrogen, curba DTA prezintă unele proeminenţe care se datoresc vite-

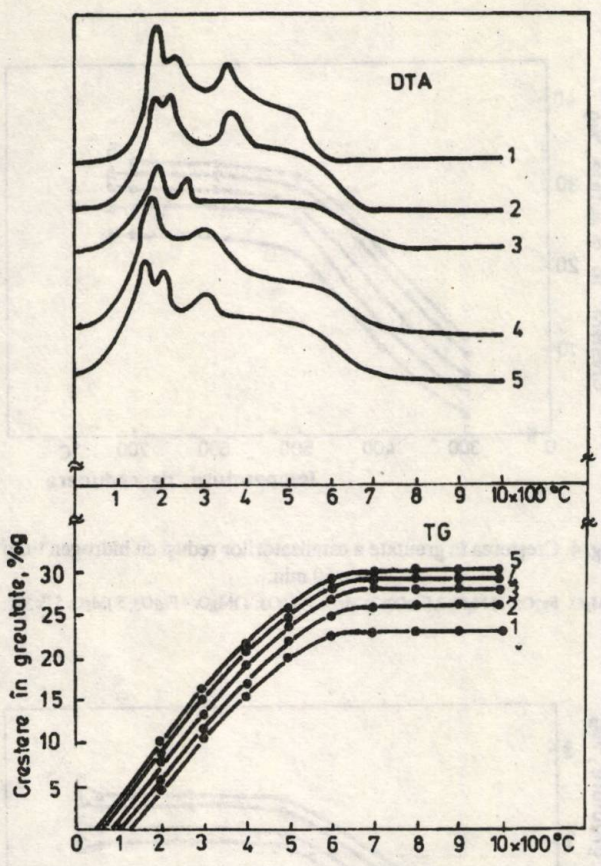


Fig. 1. Curbele caracteristice DTA şi TG ale catalizatorilor reduşi cu hidrogen la 500°C timp de 60 min:
1) MgO. Fe_2O_3; 2) MgO. 2 Fe_2O_3; 3)MgO. 3 Fe_2O_3; 4)MgO. 4 Fe_2O_3; 5)MgO. 5 Fe_2O_3.

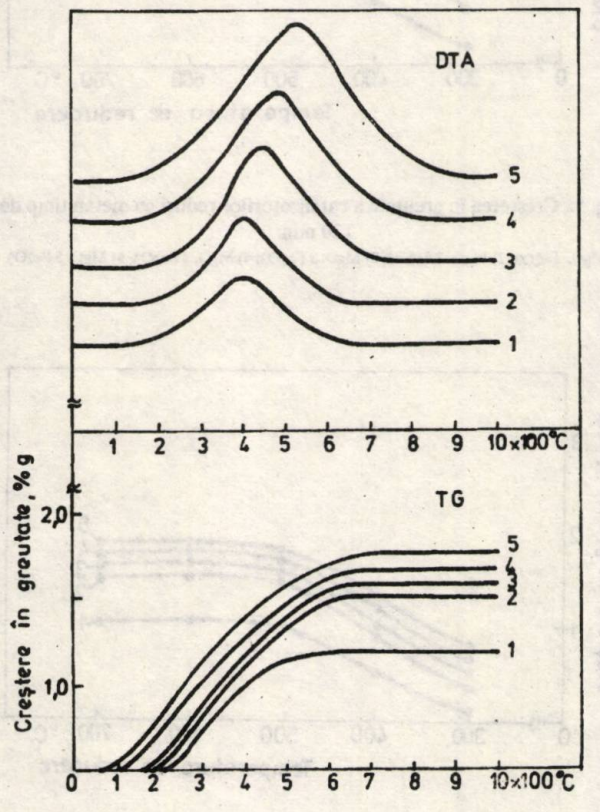


Fig. 3. Curbele caracteristice DTA şi TG ale catalizatorilor reduşi cu butene la 500°C timp de 180 min:
1) MgO. Fe_2O_3; 2) MgO. 2 Fe_2O_3; 3) MgO. 3 Fe_2O_3; 4) MgO. 4 Fe_2O_3; 5) MgO. 5 Fe_2O_3.

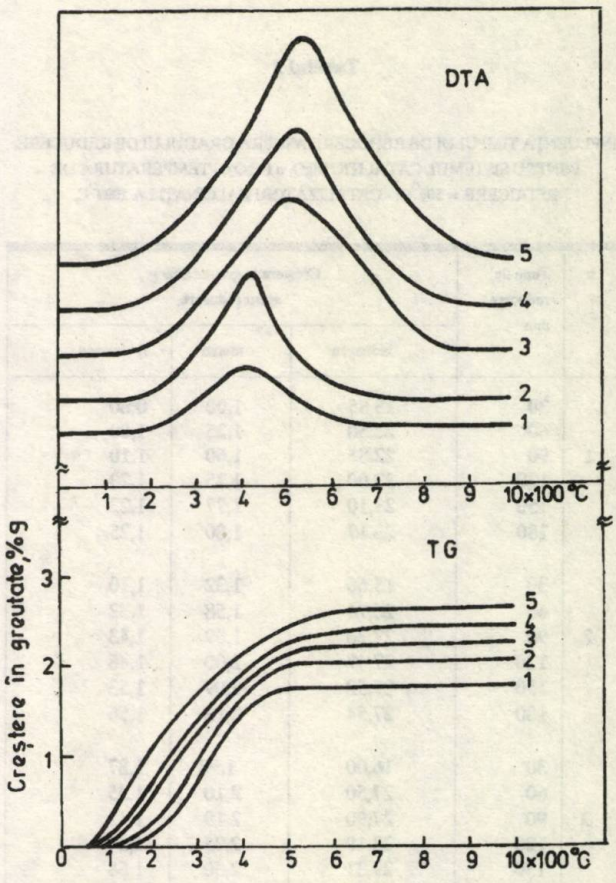


Fig. 2. Curbele caracteristice DTA şi TG ale catalizatorilor reduşi cu metan la 500°C timp de 120 min:
1) MgO. Fe_2O_3; 2) MgO. 2 Fe_2O_3; 3) MgO. 3 Fe_2O_3; 4) MgO. 4 Fe_2O_3; 5) MgO. 5 Fe_2O_3.

zei de oxidare diferită a fierului redus provenit din Fe^{3+} iniţial: a) din structura cristalină a feritei de magneziu $MgFe_2O_4$ (gol tetraedric sau gol octaedric) b) din Fe_2O_3 aflat în exces în catalizator;

- proeminenţele de pe curba DTA ale catalizatorilor reduşi cu hidrogen pot fi datorate şi modificării în timp a vitezei de difuziune a oxigenului din atmosferă în proba de analizat;

- temperatura de iniţiere a reacţiei de oxidare a fierului scade cu creşterea valorii lui *n* şi cu creşterea caracterului reducător al agentului;

- dezorganizarea maximă a reţelei cristaline iniţiale a catalizatorilor creşte cu creşterea caracterului reducător al agentului în ordinea: *n* - butene < metan < < hidrogen.

2. Stabilirea timpului optim de reducere a catalizatorilor

Catalizatorii de tip ferită de magneziu din sistemul catalitic MgO. *n* Fe_2O_3, pentru *n* = 1, 2, 3, 4 şi 5, au fost reduşi, în vederea stabilirii timpului optim de reducere, cu hidrogen, metan şi n - butene, la 500°C, cu un debit de 50 cm^3/min / 5 cm^3 catalizator, timp de 30, 60, 90, 120, 150 şi 180 min.

După reducere şi pasivare în atmosferă de argon, catalizatorii au fost analizaţi termogravimetric. Rezultatele obţinute sînt redate în tabelul 2 şi permit să se

Tabelul 2

INFLUENŢA TIMPULUI DE REDUCERE ASUPRA GRADULUI DE REDUCERE, PENTRU SISTEMUL CATALITIC MgO. n Fe_2O_3; - TEMPERATURA DE REDUCERE = 500°C; - CATALIZATORI CALCINAŢI LA 1000°C.

n	Timp de reducere, min	Creştere în greutate, % gr, agent reducere,		
		hidrogen	metan	n - butene
1	30	13,85	1,00	0,80
	60	22,50	1,25	1,00
	90	22,85	1,60	1,10
	120	23,00	1,75	1,20
	150	23,10	1,77	1,23
	180	23,17	1,80	1,25
2	30	15,66	1,32	1,10
	60	26,74	1,58	1,32
	90	27,36	1,89	1,43
	120	27,47	2,00	1,48
	150	27,52	2,09	1,53
	180	27,54	2,13	1,56
3	30	16,00	1,98	1,27
	60	27,50	2,10	1,35
	90	27,90	2,19	1,42
	120	28,10	2,25	1,54
	150	29,31	2,30	1,58
	180	29,50	2,32	1,60
4	30	17,70	2,00	1,30
	60	30,00	2,20	1,38
	90	30,25	2,30	1,50
	120	30,80	2,40	1,54
	150	31,20	2,42	1,60
	180	31,50	2,44	1,65
5	30	18,75	2,17	1,39
	60	31,50	2,40	1,45
	90	31,72	2,57	1,52
	120	32,00	2,65	1,67
	150	32,19	2,67	1,71
	180	32,25	2,69	1,75

aleagă, pentru toţi catalizatorii, indiferent de agentul de reducere, următorii timpi de reducere optimi:

- pentru hidrogen, 60 min;
- pentru metan, 120 min;
- pentru *n* - butene, 180 min,

deoarece peste aceste valori ale timpului de reducere nu se mai produc creşteri semnificative în greutate a probelor de catalizatori.

Este de remarcat faptul că aceleaşi valori ale timpului de reducere optimă conferă activitatea catalitică maximă catalizatorilor.

3. Stabilirea temperaturii optime de reducere a catalizatorilor

Catalizatorii din sistemul catalitic MgO. *n* Fe_2O_3, pentru $n = 1, 2, 3, 4$ şi 5, au fost reduşi cu hidrogen (60

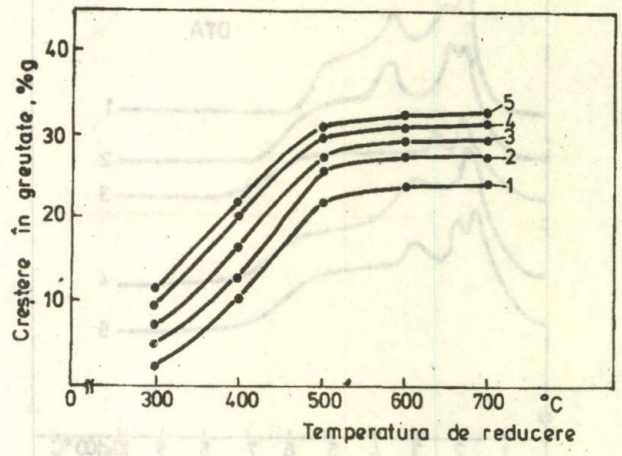


Fig. 4. Creşterea în greutate a catalizatorilor reduşi cu hidrogen timp de 60 min:
1) MgO. Fe_2O_3; 2) MgO. 2 Fe_2O_3; 3) MgO. 3 Fe_2O_3; 4)MgO. 4 Fe_2O_3; 5)MgO. 5 Fe_2O_3.

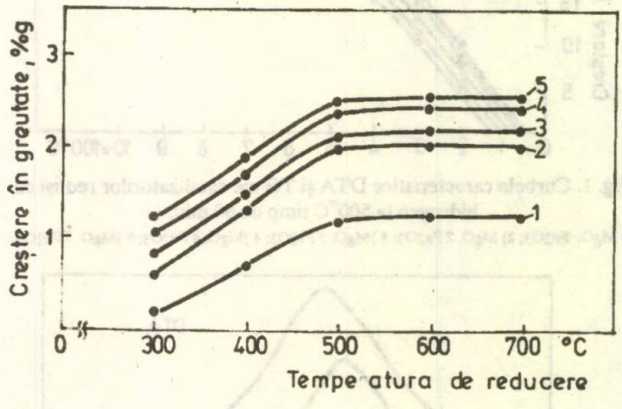


Fig. 5. Creşterea în greutate a catalizatorilor reduşi cu metan timp de 120 min:
1) MgO. Fe_2O_3; 2) MgO. 2 Fe_2O_3; 3) MgO. 3 Fe_2O_3; 4) MgO. 4 Fe_2O_3; 5) MgO. 5 Fe_2O_3.

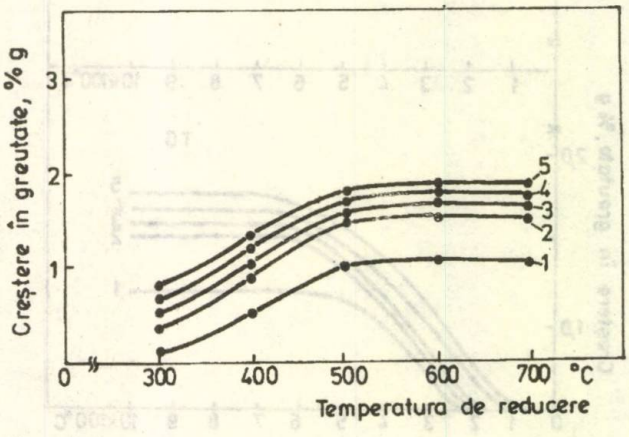


Fig. 6. Creşterea în greutate a catalizatorilor reduşi cu n - butene timp de 180 min:
1) MgO. Fe_2O_3; 2) MgO. 2 Fe_2O_3; 3) MgO. 3 Fe_2O_3; 4) MgO. 4 Fe_2O_3; 5)MgO. 5 Fe_2O_3.

min), metan (120 min) şi *n* - butene (180 min), la un debit de 50 cm^3/min/ 5 cm^3 catalizator, la temperatura de: 300, 400, 500, 600 şi 700°C, după care au fost pasivaţi în atmosferă de argon pînă la temperatura camerei şi apoi analizaţi termogravimetric.

Rezultatele obţinute şi redate în figurile 4, 5 şi 6 conduc la următoarele aprecieri:

- gradul de reducere a catalizatorior creşte cu creşterea caracterului reducător al agentului în ordinea: *n* - butene < metan < hidrogen;
- gradul de reducere a catalizatorului creşte cu creşterea valorii lui *n;*
- creşterea în greutate a probelor de catalizator redus are loc în domeniul de temperatură de 300 - 500°C;
- la temperaturi de reducere mai mari de 500°C nu se mai produc creşteri semnificative în greutate a probelor;
- pentru toţi catalizatorii, indiferent de natura agentului de reducere, temperatura optimă de reducere este de 500°C.

Este de remarcat faptul că reducerea la 500°C, pentru toţi catalizatorii şi agenţii de reducere studiaţi, asigură catalizatorilor activitatea catalitică maximă în reacţia de oxidehidrogenare a *n* - butenelor la butadienă.

4. Stabilirea gradului de reducere a catalizatorilor în stare activă de funcţionare

În vederea stabilirii gradului de reducere a catalizatorilor din sistemul catalitic MgO. *n* Fe_2O_3, în stare activă de funcţionare, s-au făcut următoarele determinări:

Catalizatorii au fost reduşi în microreactorul de laborator la 500°C cu un debit de 50 cm^3/min/ 5 cm^3 catalizator, cu hidrogen (60 min), metan (120 min) şi *n* - butene (180 min) după care au fost testaţi în condiţiile optime de operare stabilite, la temperatura de reacţie de 480°C. În momentul în care activitatea catalitică a catalizatorului a atins valoarea maximă şi constantă, s-a oprit alimentarea reactorului cu amestecul reactant şi s-a început imediat să se treacă peste catalizator argon, pentru pasivare, pînă la temperatura camerei. După pasivare catalizatorii au fost analizaţi termogravimetric, rezultatele obţinute fiind prezentate în tabelul 3, care permit următoarele observaţii:

- catalizatorii în stare activă maximă de funcţionare sînt parţial reduşi;
- gradul de reducere a catalizatorilor în stare activă maximă de funcţionare creşte cu creşterea caracterului reducător al agentului în ordinea: *n* - butene < metan < < hidrogen;
- gradul de reducere a catalizatorilor în stare activă maximă de funcţionare creşte cu creşterea valorii lui n, indiferent de natura agentului de reducere;
- catalizatorii în stare activă de funcţionare conţin Fe^{3+} şi Fe^{2+} într-un anumit raport, caracteristic pentru fiecare catalizator, care îi conferă activitate catalitică.

Tabelul 3

CREŞTEREA ÎN GREUTATE A CATALIZATORILOR DUPĂ TESTARE: TEMPERATURA DE REDUCERE = 500°C; TEMPERATURA DE REACŢIE = 480°C

n	Catalizator	Creşterea în greutate, % gr. reducere cu:		
		hidrogen, 60 min	metan, 120 min	butene, 180 min
1	MgO. Fe_2O_3	1,71	1,42	1,25
2	MgO. 2 Fe_2O_3	1,88	1,65	1,48
3	MgO. 3 Fe_2O_3	2,00	1,78	1,56
4	MgO. 4 Fe_2O_3	2,12	1,83	1,68
5	MgO. 5 Fe_2O_3	2,36	2,00	1,78

Concluzii

Cercetările efectuate în vederea stabilirii gradului de reducere a catalizatorilor de tip feritic, din sistemul catalitic MgO. *n* Fe_2O_3, conduc la următoarele concluzii:

- pentru efectuarea acestui studiu s-a pus la punct o metodă simplă şi rapidă, prin utilizarea analizei termogravimetrice, care permite stabilirea gradului de reducere a catalizatorului;
- gradul de reducere a catalizatorilor creşte cu creşterea caracterului reducător al agentului, în ordinea: *n* - butene < metan < hidrogen;
- gradul de reducere a catalizatorilor creşte cu creşterea valorii lui *n*;
- la reducerea catalizatorilor cu hidrogen, Fe^{3+} se reduce la Fe^{2+} şi Fe^{o};
- la reducerea catalizatorilor cu metan sau cu n - butene, Fe^{3+} se reduce numai la Fe^{2+};
- indiferent de natura agentului de reducere, reducerea Fe^{3+} nu se face cantitativ;
- temperatura optimă de reducere, pentru întreaga serie de catalizatori şi agenţi de reducere cercetaţi, este de 500°C;
- timpul optim de reducere, la 500°C, pentru toţi catalizatorii este:

  pentru hidrogen, 60 min;
  pentru metan, 120 min;
  pentru *n*-butene, 180 min;

- temperatura optimă de reducere şi timpul optim de reducere asigură activitatea catalitică maximă a catalizatorului;
- catalizatorii din sistemul catalitic MgO. *n* Fe_2O_3, în stare activă maximă de funcţionare sînt parţial reduşi; gradul de reducere a catalizatorilor creşte cu

creşterea valorii lui *n* şi cu creşterea caracterului reducător al agentului de reducere, în ordinea: *n* - butene < metan < hidrogen;

- în stare activă maximă de funcţionare catalizatorii conţin un anumit raport Fe^{2+} / Fe^{3+} caracteristic fiecărui catalizator.

Bibliografie

1. SUKIN, V.P., VENIAMINOV, S.A. şi BORESKOV, G.K., Kinetika i Kataliz, 12, nr.3, 1971, p.621.
2. AMINOSOV, D.A., SAZONOV, A.L. şi VENIAMINOV, S.A., Kinetica i Kataliz, 12, nr.3, 1971, p.608.
3. KEMBALL, C., LEACH, F.H. şi SHANNOV, R.I., J. Catal., 29, 1973, p.99.
4. ANDRUSKIEVICI, M.M., BUIANOV, A.R., TIMOŞENKO, I.V. şi SPIVAK, I.S., Kinetica i Kataliz, 11, nr.6, 1970, p.1419.
5. RENNARD, R.J., INNES, R.A. şi SWIFT, H.E., J. Catal., 30, 1973, p.128.
6. * * * Brevet S.U.A., 4 020 120, 1977.
7. * * * Brevet S.U.A., 3 951 869, 1976.
8. NEDELCU, G. şi NICOLESCU, V.I., Rev. Chim., Bucureşti.
9. BORESKOV, G.K., J. Fiz. Chem., 32, nr.12, 1958, p.2 739.
10. BORESKOV, G.K., J. Fiz. Chem., 33, nr.5, 1959, p.1 969.
11. BORESKOV, G.K., VENIAMINOV, S.A. şi SUKIN, V.P., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 192, nr.4, 1970, p.831.
12. SUKIN, V.P., VENIAMINOV, S.A. şi BORESKOV, G.K., Kinetika i Kataliz, 12, nr.3, 1971, p.823.
13. BAKSI, J.M., DANILOV, D.K., GURIANOVA, R.N. şi GELBSTEIN, A.I., Neftehimia, 6, 1971, p.810.

Intrat în redacţie: 2. X. 1990.

brevete

PROCEDEU DE EPURARE A APELOR REZIDUALE
Brevet RO nr.99 162

Invenţia se referă la un procedeu de epurare recuperativă a apelor reziduale extrem de toxice, de la sinteza pentaclorfenolului şi pentaclorfenolatului de sodiu, constînd în: acidularea apelor pînă la pH = 3-5, valori inferioare faţă de pKe pentru pentaclorfenol, separarea prin decantare şi filtrare a fenolilor cloruraţi şi obţinerea pentaclorfenolului de puritate avansată, extracţia hidrocarburilor clorurate şi a fenolilor cloruraţi neprecipitaţi cu percloretilenă şi epurarea biologică a rafinatului.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

- extractul organic este folosit ca atare în procesul de sinteză a pentaclorfenolului sau supus unei operaţii de prelucrare prin extracţia cu solvenţi de NaOH în vederea recuperării solventului şi, respectiv pentaclorfenolului sub formă de soluţie de pentaclorfenolat de sodiu.

Cerere de brevet nr.129 776
Data de înregistrare: 21.09.1987
Data eliberare brevet: 30.05.1990
Int.Cl.[4]: C 02 F 1/66

Solicitant: Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurare Ape Reziduale, Bucureşti
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu Vîlcea, Judeţul Vîlcea

PROCEDEU DE CONDIŢIONARE PE SUPORT SOLID FIN DIVIZAT, A AGENŢILOR DE SUPRAFAŢĂ NEIONICI
Brevet RO nr. 99 140

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de condiţionare la rece, pe suport solid fin divizat, a unor agenţi neionici, utilizaţi ca produse cu rol de muianţi-dispersanţi pentru formularea pesticidelor sub formă de pulberi umectabile. Soluţia tehnică constă în realizarea condiţionării agenţilor neionici polietoxilaţi de tip alchilnonilfenol, alcooli graşi, acizi sau trigliceride cu grad de polietoxilare 5-70, prin contactarea acestora cu un suport solid absorbant fin măcinat, constituit de preferinţă, din diatomită aditivată sau neaditivată cu bioxid de siliciu amorf. Amestecarea componentelor timp de 3-60 min., împreună cu un proces de adsorbţie - absorbţie, are loc într-un amestecător cu turaţie 10-800 tur/min., rezultînd în final, produse sub formă de praf şi granule neaglomerabile cu un conţinut de 20-50% substanţă activă.

Cerere de brevet nr.:129 786
Data de înregistrare: 21.09.1987
Data eliberare brevet:30.05.1990
Int.Cl.[4]: B 01 J 20/14

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti
Titular: Intreprinderea de Detergenţi, Timişoara

RADU AVRAM
IOAN CĂLINESCU
EVA VUERIC
DUMITRU SAVU

Optimizarea separării prin extracţie a antracenului. I.

C.Z.:547.672.1:681.5.019.23

The separation of the 88-90 % pure anthracene from raw coke chemical anthracene was studied by liquid-solid extraction, a N- methyl -pyrrolidone- water mixture being used as a polar solvent. For the effectiveness of the experiments a 2^3 factorial programme was chosen permitting the establishing of the correlations among objectively chosen functions (purity and recovery yield of the anthracene) and the independent parameters (extraction temperature, solvent) raw anthracene weight ratio and N- methylpyrrolidone (water weight ratio). from the plotting of the correlation equation, the optimum operation areas were established according to the water amount in the solvent.

Изучалось выделение антрацена 88-90%-ной чистоты из сырого коксохимического антрацена путём экстракции жидкость- твёрдое тело с использованием в качестве полярного растворителя смеси N- метилпирролидона с водой Для овеспечения эффективности экспериментальных работ была выбрана факториальная программа 2, которая позволяет установить соотношения коррелирования объективно выбранных функций (чистота и выход рекуперирования антрацена) и независимых параметров (температура экстракции, весовое соотношение растворитель) сырой антрацен и весовое соотношение компонентов растворителя N- метилпирролидон/(вода). По графическому изображению уравнений коррелирования были установлены оптимальные зоны оперирования в зависимости от количества воды в использованном растворителе.

Gudronul de la cocsificarea cărbunilor reprezintă o sursă importantă de hidrocarburi aromatice policondensate: naftalină, antracen, acenaften, fenantren etc., materii prime pentru diferite sinteze. Antrachinona, de exemplu, obţinută în proporţie de 85% prin oxidarea antracenului [1], stă la baza sintezei coloranţilor antrachinonici, a unor reactivi pentru desulfurarea gazelor, a unor reactanţi analitici etc. Adaosuri mici de antrachinonă la fabricarea celulozei contribuie la perfecţionarea acestei tehnologii prin scăderea consumurilor energetice şi mărirea randamentului în celuloză [2].

Deşi, în literatură există multe procedee de separare a antracenului: recristalizări succesive din solvenţi selectivi [3–5], distilare fracţionată [6–8], distilare azeotropă [9–11], extracţie solid - lichid şi lichid - lichid [12–14], la scară industrială, separarea este încă greoaie. Pentru obţinerea unei purităţi acceptabile sînt necesare multe operaţii şi combinări de diverse metode de separare.

Dintre metodele cunoscute extracţia solid - lichid prezintă unele avantaje în ceea ce priveşte complexitatea operaţiilor, a randamentului şi purităţii produsului. Aceste considerente s-au avut în vedere în preocuparea de a optimiza separarea antracenului prin această metodă.

Partea experimentală.

Ca materie primă s-a utilizat antracenul brut de la uzina cocsochimică Galaţi ce conţine în principal antracen 30-36%, carbazol 15-20%, fenantren 10-16%, restul fiind alcătuit din diverse hidrocarburi aromatice policondensate şi heterocicli.

Extracţia s-a realizat discontinuu, cu un solvent polar format din N-metilpirolidonă şi apă, într-un extractor cilindric cu capacitatea de 0,5 l, prevăzut cu

Prof.dr.ing.RADU AVRAM ,ing.IOAN CĂLINESCU, ing.EVA VUERIC şi dr. ing. DUMITRU SAVU, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

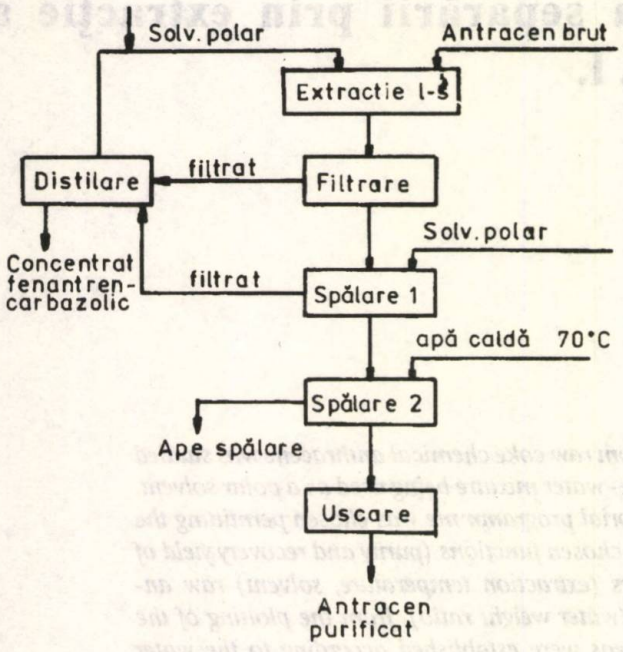


Fig.1. Schema de operaţii a procedeului de separare prin extracţie solid-lichid a antracenului din antracenul brut cocsochimic.

agitator, termometru şi dispozitiv de încălzire. Separarea extractului s-a efectuat prin filtrare pe pîlnie Buchner.

Schema de operaţii este prezentată în figura 1. Dintre operaţiile din schemă s-a studiat, în vederea optimizării, extracţia.

Pentru o experimentare eficientă s-a optat pentru un program factorial pe două nivele cu trei factori (2^3) [15–17].

Dintr-o serie anterioară de experimente s-au identificat parametrii independenţi, punctul central de experimentare şi intervalul de variaţie pentru fiecare parametru în parte.

Drept variabile independente s-au ales:

- z_1 - temperatura de extracţie;
- z_2 - raportul de greutate solvent/antracen brut;
- z_3 - raportul de greutate al componenţilor solventului, N-metil-pirolidonă/apă.

Au fost menţinute constante următoarele condiţii de extracţie:

- cantitatea de antracen brut utilizată (100 g antracen brut cu conţinut de antracen 35,7%);
- timp de extracţie 1/2 h;
- spălarea 1 a antracenului s-a făcut cu 1/10 din cantitatea de solvent utilizată la extracţie;
- spălarea 2 a antracenului s-a făcut cu 200 ml apă caldă la 70°C.

Funcţiile obiectiv urmărite au fost:

- puritatea antracenului obţinut (C_f);
- randamentul de recuperare al antracenului (η).

Calculul randamentului s-a realizat cu relaţia:

$$\eta = \frac{q_f \cdot C_f}{q_o \cdot C_o} \cdot 100 \qquad (1)$$

în care:

q_f este cantitatea finală de antracen obţinută;

C_f - concentraţia antracenului purificat (determinată chimic);

q_o şi C_o - se referă la antracenul brut folosit.

Programul de experimentare a cuprins 15 experimente: 8 experimente cu modificarea valorilor parametrilor, 4 experimente în punctul central şi 3 experimente pentru verificarea justeţii corelaţiilor găsite.

În tabelul 1 se prezintă condiţiile de lucru şi rezultatele obţinute.

Tabelul 1

CONDIŢII DE LUCRU ŞI REZULTATE OBŢINUTE LA SEPARAREA ANTRACENULUI PRIN EXTRACŢIE SOLID - LICHID.

Nr. exp.	Parametri naturali			Parametri adimensionali			Rezultate	
	temperatură oC z_1	solvent antracen z_2	Nme-p apă z_3	x1	x2	x3	puritate yp	randament yn
1	30	2 : 1	85:15	-1	-1	-1	75,15	97,42
2	50	2 : 1	85:15	1	-1	-1	85,08	87,44
3	30	4 : 1	85:15	-1	1	-1	84,07	92,63
4	50	4 : 1	85:15	1	1	-1	86,15	74,98
5	30	2 : 1	95:5	-1	-1	1	80,03	82,25
6	50	2 : 1	95:5	1	-1	1	87,31	81,65
7	30	4 : 1	95:5	-1	1	1	88,4	62,21
8	50	4 : 1	95:5	1	1	1	89,0	52,71
9	40	3 : 1	90:10	0	0	0	84,8	79,5
10	40	3 : 1	90:10	0	0	0	85,0	79,4
11	40	3 : 1	90:10	0	0	0	84,1	78,3
12	40	3 : 1	90:10	0	0	0	83,9	78,2
13	35	5,5 :1	85:15	-0,5	2,5	-1	88,9	85,8
14	50	2,8 :1	95:5	1	-0,2	1	88,1	70,05
15	35	4,5 :1	90:10	1,5	-0,5	0	88,3	71,1

Interpretarea şi discuţia rezultatelor

Forma generală a ecuaţiilor de corelaţie dintre funcţiile obiectiv şi parametrii independenţi este:

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+ +b_{23}x_2x_3+b_{123}x_1x_2x_3 \quad (2)$$

Coeficienţii ecuaţiei (2) se calculează prin metoda celor mai mici pătrate [15,16]. Semnificaţia fiecăruia dintre coeficienţii astfel obţinuţi se verifică prin testul Student [16,17].

Astfel, pentru un nivel de încredere de 95 %, ecuaţiile de corelaţie vor fi:

- pentru puritate:

$$y_p = 84,41 + 2,49x_1 + 2,51x_2 + 1,79x_3 - -1,82x_1x_2 - 0,51x_1x_3 \quad (3)$$

- pentru randament:

$$y_\eta = 78,89 - 4,71x_1 - 8,23x_2 - 9,20x_3 - -2,07x_1x_2 + 2,20x_1x_3 - 3,96x_2x_3 \quad (4)$$

Verificarea ecuaţiilor de corelaţie (3,4) cu ajutorul testului F i s c h e r [16,17] demonstrează concordanţa rezultatelor experimentale cu corelaţiile găsite.

Pentru a putea identifica zonele de operare care permit obţinerea antracenului de 88 - 90 % puritate cu un randament de recuperare de minim 70 % s-au reprezentat grafic curbele de randament constant şi puritate constantă funcţie de x_1(temperatură) şi x_2(raport de greutate solvent/antracen) pentru x_3 (raport de greutate al componenţilor solventului) constant.

Analizînd figura 2 (solvent de extracţie N-metilpirolidonă cu 15 % apă) se observă că limitele zonei de operare sînt $x_1 \in (-1;0,25)$ deci temperaturi de extracţie de 30-42,5°C şi $x_2 \in (2; 2,5)$ deci rapoarte mari de solvent/antracen brut cuprinse între 5/1 şi 5,5/1.

În funcţie de temperatura de extracţie randamentul de recuperare al antracenului variază între 90 şi 70 %.

Curbele din figura 3 (solvent de extracţie N-metilpirolidonă cu 10 % apă) indică existenţa unei zone de operare cuprinsă între limitele $x_1 \in (-1; -0,4)$ adică temperaturi de extracţie de 30-35°C şi $x_2 \in (1,5; 2)$ deci rapoarte de solvent/antracen brut de (4,5/1-5,1).

Din figura 4 (solvent de extracţie cu 5 % apă) rezultă că zona de operare se găseşte între limitele $x_1 \in (1; 1,5)$ şi $x_2 \in (-0,2; -1)$ adică temperaturi de extracţie de 50-55°C şi rapoarte solvent/antracen brut ∈(2/1 - 2,8/1).

Aceste zone de operare au fost verificate şi confirmate experimental.

Concluzii.

1. Efectuarea experimentării factoriale 2^3 pentru studiul extracţiei antracenului, din antracen brut coc-

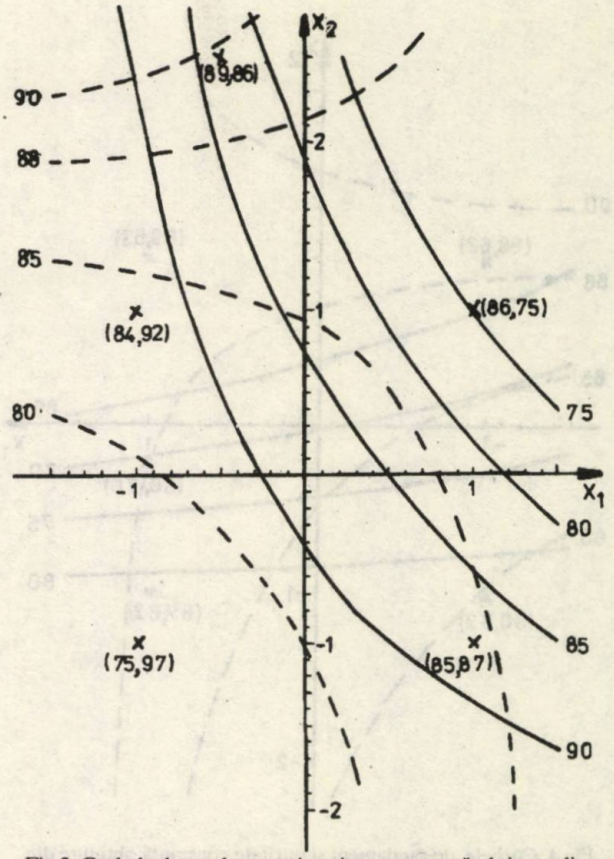


Fig.2. Curbele de randament şi puritate constantă obţinute din relaţiile de corelaţie (3,4) pentru $x_3 = -1$ şi rezultate experimentale:
----- randament; - - - puritate; x rezultat experimental (puritate, randament)

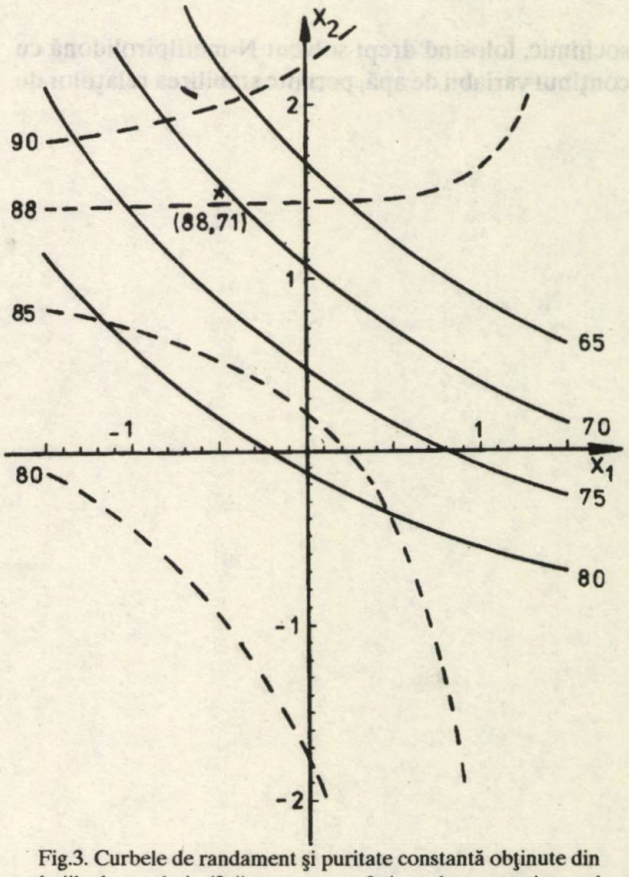


Fig.3. Curbele de randament şi puritate constantă obţinute din relaţiile de corelaţie (3,4) pentru $x_3 = 0$ şi rezultate experimentale:
----- randament; - - - puritate; x rezultat experimental (puritate, randament)

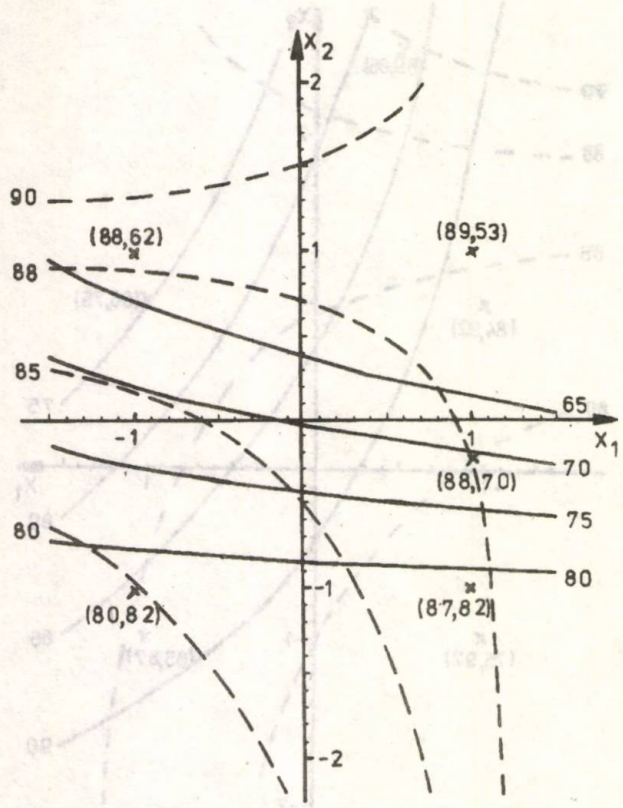


Fig.4. Curbele de randament şi puritate constantă obţinute din relaţiile de corelaţie (3,4) pentru $x_3 = 1$ şi rezultate experimentale:
----- randament; - - - puritate; x rezultat experimental (puritate, randament)

sochimic, folosind drept solvent N-metilpirolidonă cu conţinut variabil de apă, permite stabilirea relaţiilor de corelaţie între funcţiile obiectiv (puritatea antracenului obţinut şi randamentul lui de recuperare) şi parametrii independenţi aleşi (temperatura de extracţie, raportul solvent/antracen brut, conţinutul apei din solventul utilizat).

2. Din relaţiile de corelaţie, prin reprezentare grafică, se pot determina zonele optime de operare ce permit obţinerea antracenului de o anumită calitate, cu un randament corespunzător. Aceste zone de operare au fost verificate experimental.

3. Din influenţa conţinutului de apă a solventului pentru extracţie asupra zonei de operare se constată că optimul se situează la un conţinut de 10 % apă. Cantităţi mai mari de apă determină scăderea purităţii, iar un conţinut mai mic de apă duce la scăderea bruscă a randamentului de recuperare a antracenului.

Bibliografie

1. GORELIK,M.V., "Himia antrahinonov i ih proizvodnih", Moscova, Himia, 1983, p.26.
2. COLLIN,G., Erdol Kohle, 32, nr.11, 1979, p.516.
3. AVRAM,R. şi IONESCU,D., Cercetări metalurgice, 16, 1975, p.78.
4. KUZNEŢOVA,L.S. şi BORODIN,V.I., Koks i himia, 1, 1978, p.38.
5. PAVLOVICI,D. şi LEHKOVA,I., Koks i Himia, 4, 1984, p.40.
6. KOMURKA,I., KOROPECKY,I., VLCEK,V., JELENIK,J., MIXA,J. şi RUZEK,J., Brevet Cehoslovacia, 164057, 1974.
7. ZBORIL,A. şi RUZEK,J., Brevet Cehoslovacia, 150737, 1972.
8. VLCEK,V., Brevet Cehoslovacia, 156379, 1973.
9. AVRAM,R. şi IONESCU,D., Brevet RO, 58249, 1974.
10. SUGERMAN,G., Brevet S.U.A., 3624174, 1971.
11. GLUZMAN,L.D., POSPELOV,V.M. şi TVERSKOI,V.J., Brevet U.R.S.S., 240693, 1969.
12. KIPOT,S.N., LITVINENKO,M.S. şi MARKOV,V.V., Brevet U.R.S.S., 692820, 1979.
13. ROK,A.A., KIPOT,S.N. şi LITVINENKO,M.S., Brevet U.R.S.S., 692821, 1979.
14. PAVLOVA,O.N. şi LEKHOVA,G.B., Brevet U.R.S.S., 765254, 1980.
15. MIHAIL,R., "Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii în tehnologia chimică", Ed.Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976, p.53.
16. KAFAROV,V., "Cybernetic methods in chemistry", Mir Publishers, Moscova, 1970, p.184.
17. ***, "Manualul inginerului chimist", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1, 1972, p.136.

Intrat în redacţie: 7.II.1990.

TITUS CONSTANTINESCU
GABRIEL RUSĂNESCU
FLORICA MARINESCU
ŞTEFANIA RĂDULESCU
LUCIA MUTIHAC
CAMELIA STĂNCIOIU

Procedeu pentru prelucrarea gudronului de lemn

II. Obţinerea fracţiunilor neutre, de acizi carboxilici şi a celor fenolice

C.Z.:668.723./726

As a consequence of the study of the wood tar processing, the conditions for the preparation of the neutral fraction of the carboxylic acid fraction and of the Polyhydroxylic phenols fraction as main raw materials as such or applied to the manufacturing of chemical compounds have been established. After the water steaming of the raw wood tar, both the steamed oil fraction and the acid fraction separated from the aqueous steamed solution (after the separation of the maltol and cicloten compounds) having the same composition have been mixture processed by selective extraction with adequate solvents.

В продолжение исследований по переработке древесного гудрона были установлены условия, при которых возможно препаративно получить неитральную фракцию, фракцию карбоновых кислот, фракцию одноатомных фенолов и фракцию многоатомных фенолов вещества важные как таковые или для получения некоторых химических соединений. С этой целью, после перегонки с водяным паром сырого древесного гудрона как отогнанная маслянистая, так и кислая фракция, выделенная из водной фазы дистилата /после отделения соединений молтол и циклотен/, имеющие один и тот же качественный состав перерабатываются в смеси путём избирательных экстракций подходящими растворителями при контролируемом pH.

Din procesul industrial de antrenare cu vapori de apă a gudronului de lemn brut rezultă, după cum s-a arătat [1], gudronul finit şi un antrenat format dintr-o fază apoasă acidă ($pH \approx 2$) denumită ape acide şi o fază uleioasă denumită ulei spumantol (fig.1).

Deoarece, acest antrenat conţine, pe de o parte, o serie de compuşi valoroşi practic, iar pe de altă parte, ridică probleme în ceea ce priveşte poluarea au fost întreprinse cercetări pentru valorificarea lui [1].

S-au stabilit, în acest scop, condiţiile de lucru care permit, ca urmare a prelucrării apelor acide (cu un conţinut de circa 10% substanţe organice), să se obţină compuşii ca: maltol(3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-onă) cicloten(2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-onă) şi un amestec cu aspect uleios(fracţiunea acidă)[1–3]; apele depoluate rămase după această prelucrare (conţinînd ≤ 0,1 substanţe organice) putînd fi redate circuitului industrial sau deversate (după o tratare biologică în prealabil)(fig.1).

Fracţiunea acidă rămasă după prelucrarea apelor acide, avînd aceeaşi compoziţie calitativă cu uleiul spumantol, poate fi prelucrată împreună cu acesta (fig.1), astfel încît să se obţină materii primè importante ca atare sau pentru a izola compuşii utili practic (de exemplu: guaiacol, siringol, acizi carboxilici C_3-C_6 etc).

În acest scop, ca şi în cazul apelor acide (I), a fost aplicat un procedeu de fracţionare prin extracţie selectivă lichid/lichid (L/L) cu anumiţi solvenţi la *p*H controlat [3].

O astfel de abordare a problemei nu a fost regăsită în literatura de specialitate, cu toate că prezintă avantaje comparativ cu prelucrările laborioase citate în lucrările mai vechi, avînd ca obiectiv în special obţinerea unor compuşi fenolici (de exemplu guaiacol). Acestea se referă fie, numai la distilări fracţionate, fie, la distilări combinate cu extracţii [4–6].

În această lucrare se vor prezenta rezultatele cercetărilor care oferă o posibilitate eficientă de valorificare exhaustivă a gudronului de lemn ca urmare a produselor obţinute (fig.1).

Dr. chim. TITUS CONSTANTINESCU, ing. FLORICA MARINESCU, subing. ŞTEFANIA RĂDULESCU, dr. chim. LUCIA MUTIHAC şi tehn. CAMELIA STĂNCIOIU, Academia Română- Bucureşti, Institutul de Chimie Fizică.
Ing. GABRIEL RUSĂNESCU, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

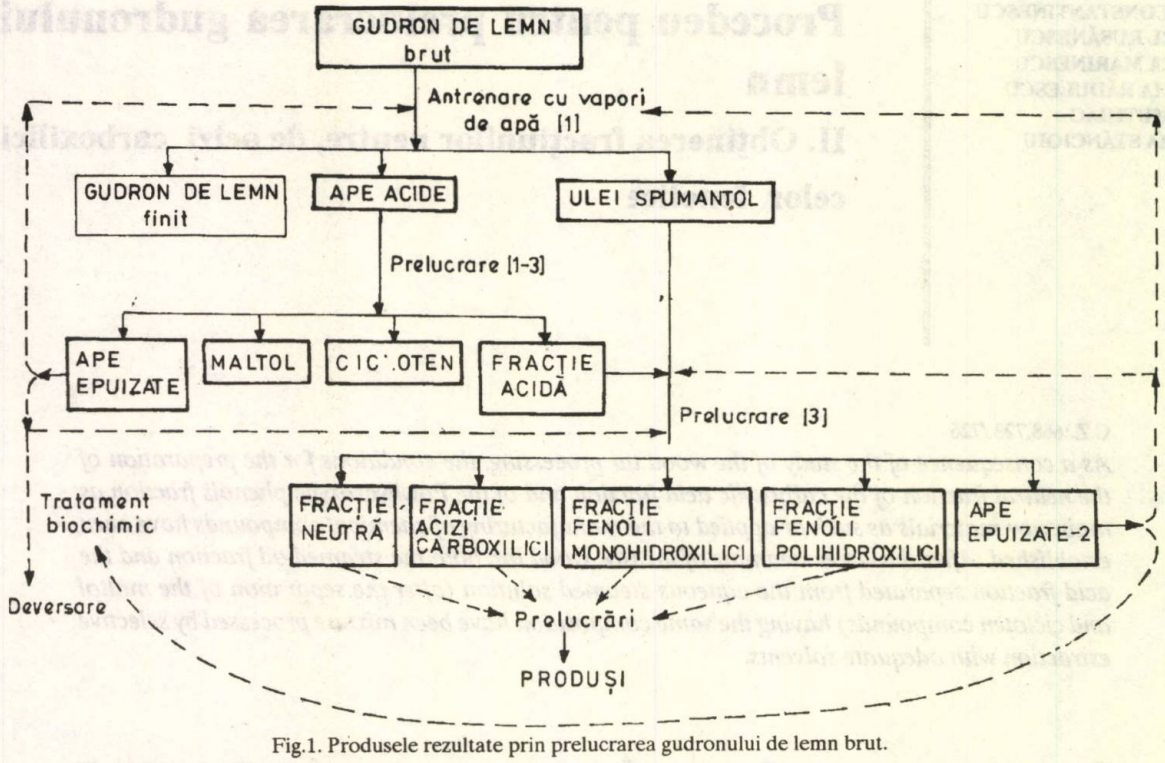


Fig.1. Produsele rezultate prin prelucrarea gudronului de lemn brut.

I. Partea experimentală

1. Materiale şi reactivi

Ulei spumantol-rezultat din procesul industrial de antrenare cu vapori de apă a gudronului de lemn brut (C.P.Solventul-Secţia Margina).

Fracţiunea acidă-rezultată prin prelucrarea apelor acide [1–3] provenite din procesul industrial de antrenare cu vapori de apă a gudronului de lemn brut (C.P.Solventul-Secţia Margina).

Solvenţii: cloroform, tetraclorură de carbon, acetat de etil; reactivii: acid clorhidric (conc.), hidroxid de sodiu, bicarbonat de sodiu au fost de calitate tehnică şi de producţie indigenă.

2. Modul de lucru

Prelucrarea fracţiunii acide şi a uleiului spumantol (fig.1) a fost efectuată separat şi/sau în amestec (deoarece au avut aceeaşi compoziţie calitativă, tabelul 1 şi tabelul 2) prin extracţii selective L/L avînd la bază principiul de lucru descris în figura 2, în următoarea secvenţă de operaţii:

a) izolarea fracţiunii acizilor carboxilici;
b) izolarea fracţiunii neutre;
c) izolarea fracţiunii fenoli monohidroxilici;
d) izolarea fracţiunii fenoli polihidroxilici.

Extracţiile L/L au fost efectuate în vase de tip reactor, de capacitate corespunzătoare, prevăzute cu agitare mecanică [1].

Ajustarea *p*H-lui s-a efectuat prin adaos de acid clorhidric conc., hidroxid de sodiu(soluţie circa 40%) şi bicarbonat de sodiu(soluţie saturată); *p*H-ul s-a măsurat cu hîrtic indicator (*p*H-Box Merck).

a) Izolarea fracţiunii de acizi carboxilici

Volume egale de probă (ulei spumantol, fracţiune acidă sau amestec din ambele 1:1 g/g) şi soluţie apoasă saturată de bicarbonat de sodiu (*p*H ≈ 8) au fost amestecate (agitate) timp de circa o oră (*p*H -ul soluţiei apoase s-a ajustat în permanenţă la valoarea 8 prin adaos de bicarbonat de sodiu solid).

După separarea fazelor (ulei şi apă), cea apoasă (*p*H ≈ 8) s-a extras în circa 4-5 cicluri cu tetraclorură de carbon (raport de faze 1:1 v/v) pînă cînd faza organică a fost practic incoloră.

Faza apoasă (*p*H ≈ 8) s-a acidulat cu acid clorhidric conc. (*p*H ≈ 2) după care s-a extras L/L cu cloroform (circa 4-5 cicluri raport de faze 1:1 v/v).

Extractul cloroformic s-a concentrat prin distilare (760 mm Hg), rezultînd un produs cu miros caracteristic pentru acizii C_3-C_6(fracţiune acizi carboxilici).

b) Izolarea fracţiunii neutre

Faza uleioasă, rezultată după separarea iniţială a acizilor carboxilici(rămaşi în faza apoasă), s-a amestecat cu apă în raportul 1:2 v/v (ulei:apă), după care s-a adăugat, prin amestecare, hidroxid de sodiu 40% astfel încît să se realizeze *p*H > 12.

Peste amestecul mai sus menţionat s-a adăugat, extractul în tetraclorură de carbon rămas ca urmare a primei prelucrări(obţinerea fracţiunii de acizi carboxilici), astfel încît să se obţină un raport total al fazelor de circa 1:1 v/v. Amestecul obţinut s-a agitat circa 15-20 min (extracţie L/L).

Faza apoasă alcalină separată s-a spălat în circa 4-5 cicluri (circa 15-20 min/ ciclu) prin extracţie L/L cu tetraclorură de carbon(raport de faze 1:1 v/v) pînă cînd solventul a fost practic incolor.

S-a obţinut în final un extract apos ($pH>12$), conţinînd compuşi fenolici şi un extract total în tetraclorură de carbon conţinînd compuşi neutri.

Prin concentrarea extractului în tetraclorură de carbon (distilare la 760 mm Hg) a rezultat fracţiunea neutră (ulei) şi solventul recuperat.

c) Izolarea fracţiunii de fenoli monohidroxilici

Extractul apos($pH>12$), rămas după izolarea fracţiunii acizilor carboxilici şi a fracţiunii neutre, s-a acidulat cu acid clorhidric conc. ($pH=2-2,5$), după care s-a extras L/L la temperatura camerei (raport de faze 1/1 v/v), pînă cînd faza organică a fost practic incoloră (circa 4-5 cicluri de extracţie, circa 15-20 min / ciclu).

A rezultat o fază apoasă acidă ($pH \approx 2-2,5$) conţinînd compuşi polifenolici şi un extract în cloroform conţinînd compuşi fenolici monohidroxilici.

Prin concentrarea extractului în cloroform (distilare la 760 mm Hg) s-a obţinut fracţiunea fenolilor monohidroxilici (ulei) şi solventul recuperat.

d) Izolarea fracţiunii de fenoli polihidroxilici

Extractul apos acid ($pH=2-2,5$) rămas după izolarea fracţiunii acizilor carboxilici, a fracţiunii neutre şi a fracţiunii de fenoli monohidroxilici s-a ajustat cu acid clorhidric conc. la $pH \approx -1,5$ şi apoi s-a extras L/L la temperatura camerei cu acetat de etil (raport de faze 1:1 v/v), pînă cînd faza organică a fost incoloră.

A rezultat o fază apoasă acidă($pH \approx 1-1,5$) incoloră, slab gălbuie şi un extract în acetat de etil, conţinînd compuşi de tip polifenoli.

Prin concentrarea extractului în acetat de etil (distilare la 760 mm Hg) s-a obţinut fracţiunea de fenoli polihidroxilici (ulei) şi solventul recuperat.

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele experimentărilor întreprinse în scopul izolării fracţiunilor mai sus menţionate.

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND FRACŢIONAREA PRODUSELOR ULEI SPUMANTOL, FRACŢIE ACIDĂ ŞI A AMESTECULUI DINTRE ACESTEA DOUĂ (FIG.1) PRIN EXTRACŢIA L/L (CONFORM SECVENŢEI DE LUCRU MENŢIONATĂ ÎN FIG.2)

Fracţiunea izolată	Raportat la produsul prelucrat, %		
	Ulei spumantol	Fracţie acidă	Amestec ulei spumantol + fracţie acidă (1:1 g/g)
Fracţiune neutră	48,00	58,00	58,00
Fracţiune de acizi carboxilici	5,00	8,20	10,00
Fracţiune de fenoli monohidroxilici	45,00	32,00	30,5
Fracţiune de fenoli polihidroxilici	2,00	1,80	1,50

3. Metode de analiză

Compoziţia fracţiunii de acizi carboxilici şi a fracţiunii de fenoli monoxidroxilici (tabelul 2) s-a

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND COMPOZIŢIA UNOR FRACŢIUNI IZOLATE PRIN EXTRACŢIE L/L (FIG.2) DIN PRODUSELE ULEI SPUMANTOL ŞI FRACŢIUNE ACIDĂ (FIG.1)

Fracţiunea analizată	Compuşii determinaţi	Raportat la produsul dincare a provenit, %	
		Ulei spumantol	Fracţiune acidă
Acizi carboxilici	Acid acetic[x]	5,91[xx]	4,70[xx]
	Acid propionic[x]	13,64[xx]	21,20[xx]
	Acid izobutiric[x]	1,91[xx]	2,30[xx]
	Acid n-butiric[x]	19,33[xx]	24,00[xx]
	Acid izovalerianic[x]	5,18[xx]	4,00[xx]
	Acid valerianic[x]	3,94[xx]	3,00[xx]
	Acid caproic[x]	8,06[xx]	5,00[xx]
Fenoli monohidroxilici	Guaiacol[x]	24,72[xx](14,34[xxx])	29,38[xx](19,26[xxx])
	Fenol[x]	14,49[xx]	24,92[xx]
	o-Crezol[x]	11,91[xx]	6,66[xx]
	p-Crezol[xx]	4,16[xx]	3,07[xx]
	m-Crezol[x]	13,40[xx]	10,25[xx]
	Eugenol[x]	1,43[xx]	0,34[xx]
Fenoli polihidroxilici	Pirocatehină, Pirogalol	Analiză calitativă prin CSS	Analiză calitativă prin CSS

[x] Analiza GC (tabelul 3); [xx] Analiza GC-metoda normării interne; [xxx] Analiza GC-metoda standardului intern (tabelul 3).

determinat prin cromatografie de gaze (GC), folosindu-se coloane capilare din sticlă în condiţiile de lucru menţionate în tabelul 3.

Tabelul 3

CONDIŢII PENTRU ANALIZA GC

-Aparat GC:CARLO ERBA (Italia) model 2400;
-Coloană capilară din sticlă (L=26 m; Φ=0,3mm) avînd ca fază staţionară UCON 550 HB (obţinută în Institutul de Chimie Fizică);
-Detector: FID;
-Gaz purtător: hidrogen (presiune la intrare 0,4 atmosfere);
-Mod de operare: izoterm la 110°C şi în continuare, programat cu 5°C/min pînă la 170°C;
- Pentru analiza cantitativă s-a recurs fie, la metoda normării interne fie, la cea a standardului intern (alcanul C_{16}).

Încercările de a determina prin GC compoziţia fracţiunii neutre nu au fost încununate de succes deoarece aceasta conţine un amestec foarte complex (peste 50 de compuşi).

Pentru investigarea compoziţiei fracţiunii polifenolilor (tabelul 2) s-a recurs la cromatografia pe strat subţire (CSS) în următoarele condiţii de lucru:

-fază staţionară-silicagel GF_{254}(plăci gata preparate, Merck);

-fază mobilă-cloroform, alcool metilic(10:1 v/v) developarea efectuîndu-se ascendent, unidimensional, în atmosferă nesaturată;

-detectare-vizualizare prin fluorescenţă pe fondul fluorescent al plăcii (254 nm) şi pulverizare cu o soluţie apoasă 5% de clorură ferică.

II. Rezultate şi discuţii

După cum s-a arătat (1) gudronul de lemn este constituit dintr-un amestec foarte complex de compuşi chimici reprezentînd numeroase clase de substanţe (de exemplu: compuşi carbonilici, esteri, acizi carboxilici, fenoli, compuşi heterociclici cu oxigen etc.).

Aceştia provin prin piroliza celor trei clase mari de substanţe naturale macromoleculare din care este constituit lemnul(hemiceluloza, celuloza şi lignina)[7].

O bună parte din compuşii rezultaţi după piroliza lemnului sînt antrenabili cu vapori de apă, regăsindu-se, în funcţie de natura lor (mai mult sau mai puţin hidrofobă sau hidrofilă) repartizaţi în antrenat, fie în fază apoasă (ape acide, fig.1), fie în faza uleioasă (ulei spumantol, fig.1).

Prin prelucrarea apelor acide după cum s-a arătat, s-a obţinut maltolul, ciclotenul şi un produs uleios (fracţiunea acidă) [1,3].

Compoziţia calitativă similară a fracţiunii acide şi cea a uleiului spumantol(tabelul 2) poate fi explicată ca urmare a unei distribuţii parţiale şi în apă a unor compuşi ce se regăsesc şi în uleiul spumantol.

Această observaţie a dus la concluzia că cele două produse pot fi prelucrate în continuare separat sau în amestec (fig.1).

Importanţa prelucrării acestor produse rezultă ca urmare a prezenţei în acestea a unor compuşi deosebit de utili practic care greu se pot obţine pe cale de sinteză (de exemplu: acizi carboxilici C_3-C_7, guiacol,siringol etc.).

Deoarece procedeele, citate în literatura de specialitate mai veche, se dovedesc a fi laborioase şi costisitoare (multiple distilări fracţionate la presiune normală şi redusă sau extracţii combinate cu distilări [4–6]), cercetările întreprinse au avut în vedere înlocuirea lor prin extracţii selective.

În acest sens s-a avut în vedere: în primul rînd compoziţia celor două produse, respectiv, prezenţa în special a compuşilor de tip carboxilic, fenolic şi neutru; în al doilea rînd tăria aciditătii compuşilor prezenţi (care creşte în ordinea: compuşi fenolici - acizi carboxilici); în al treilea rînd comportarea la extracţia L/L a amestecului supus acestei operaţii în funcţie de *p*H şi solventul utilizat (pentru a evita fenomenele de emulsionare şi interferenţă în cadrul fracţiilor izolate). Ca urmare a unor numeroase încercări a rezultat ca eficientă secvenţa de lucru indicată în figura 2 utilizîndu-se ca solvent tetraclorura de carbon, cloroformul şi acetatul de etil [3].

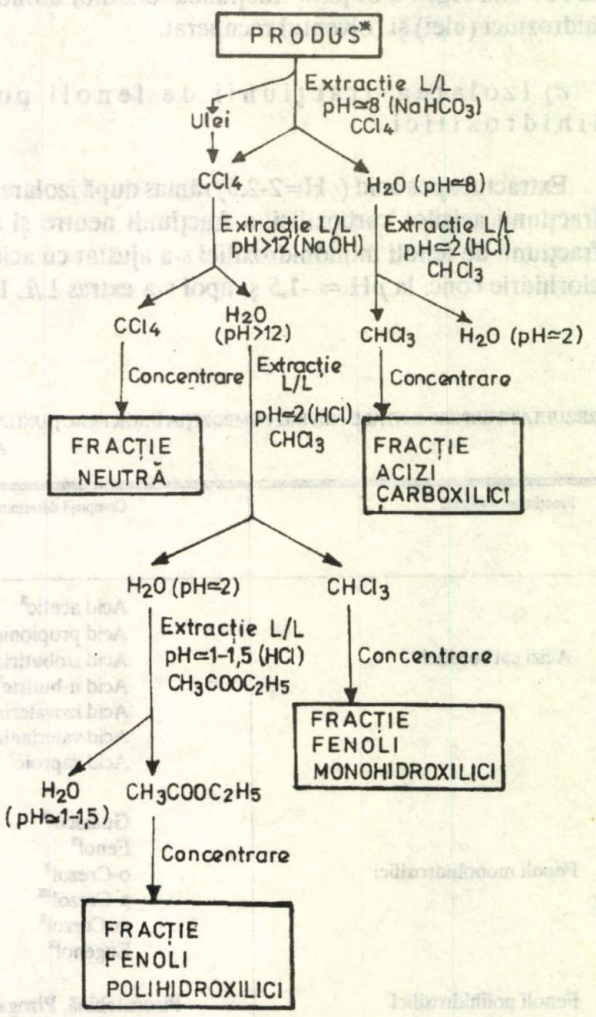


Fig.2. Principiul de lucru abordat pentru prelucrarea produselor ulei spumantol şi fracţiune acidă (separat sau în amestec) - *fracţiune acidă, ulei spumantol sau amestec din ambele (fig.1).

Astfel, izolarea selectivă în primul rînd a acizilor carboxilici ($pH \approx 8$) a fost favorizată de tăria mai mare a acidităţii lor, comparativ cu cea a compuşilor fenolici, impunîndu-se, pe de altă parte, ca o primă operaţie în prelucrări pentru a elimina procesele de emulsionare (deoarece, aceşti compuşi pot funcţiona în anumite condiţii de pH şi solvent ca substanţe tensioactive).

În acest scop, tetraclorura de carbon s-a dovedit a fi solventul cel mai indicat pentru a favoriza din prima etapă selectivitatea separării compuşilor carboxilici (care rămîn în apă sub formă de săruri) de cei neutri şi fenolici (care s-au repartizat în solvent) (fig.2).

În continuare, prin extracţia L/L a fazei în tetraclorură de carbon la $pH \geq 12$, compuşii de tip fenol s-au repartizat practic total în apă (sub formă de fenolaţi), în solvent rămînînd compuşi neutri (fig.2).

Izolarea compuşilor fenolici prezenţi în faza apoasă s-a putut face diferenţiat în funcţie de pH şi solventul utilizat (fig.2): la $pH \approx 2$ utilizîndu-se ca solvent cloroformul sau izolat compuşii fenolici de tip monohidroxilic; la $pH \approx 1\text{-}1{,}5$ utilizîndu-se ca solvent acetatul de etil sau izolat compuşii de tip polihidroxilic.

Ca urmare a acestei prelucrări au fost obţinute rezultatele menţionate în tabelul 1 şi tabelul 2 care, evidenţiază următoarele aspecte:

-atît fracţiunea acidă cît şi de ulei spumantol sînt constituite dintr-un amestec format din circa 50-65% compuşi neutri, circa 5-10% compuşi de tip acizi carboxilici, circa 45-50% compuşi de tip fenoli monohidroxilici şi circa 1,5-2% compuşi de tip polihidroxilici (tabelul 1).

-fracţiunile izolate sînt constituite din compuşi importanţi, practic unii dintre aceştia fiind prezenţi în proporţii semnificative (tabelul 2) astfel încît pot prezenta interes pentru a fi izolaţi.

În prelucrările discutate s-a utilizat fie apa provenită din prelucrarea apelor acide (1) (ape epuizate-1, fig.2) fie, în cazul unor experimentări repetate, cea rezultată din aceste experimentări (ape epuizate-2, fig.2).

În ambele cazuri, rezultatele au fost bune, dovedind posibilitatea reciclării apelor rezultate din procesele descrise (fig.1) astfel încît să se poată rezolva şi pe această cale problema apelor industriale.

Printr-un tratament biochimic ulterior aceste ape pot fi şi deversate (fig.1).

Produsele rezultate din prelucrările menţionate în figura 1 pot fi dirijate în continuare spre următoarele valorificări:

-fracţiunea de acizi carboxilici ca urmare a compoziţiei sale pentru obţinerea fie a acizilor individuali sau pe fracţiuni mai înguste, fie global ca atare sau sub formă de esteri (de exemplu: pentru arome, parfumuri, cosmetice etc.);

-fracţiunea de fenoli monohidroxilici pentru obţinerea guaiacolului şi a răşinilor sintetice.

-În acest sens este important să menţionăm cantitatea de circa 150-200 t /1000 t gudron de lemn care se poate obţine prin distilarea uscată a lemnului din care apoi, prin prelucrarea menţionată în figura 1, să rezulte produsele discutate mai sus (ţinînd seama de compoziţia fracţiunilor izolate, tabelul 2).

-În ceea ce privesc aceste posibilităţi de valorificare, se vor comunica rezultatele cercetărilor întreprinse, în lucrările viitoare.

III. Concluzii

Aplicînd un proces de extracţie selectivă L/L la pH controlat cu solvenţi adecvaţi pentru prelucrarea unor subproduse rezultate prin antrenarea cu vapori de apă a gudronului de lemn brut s-au obţinut: o fracţiune neutră, o fracţiune de acizi carboxilici (C_2-C_6), o fracţiune fenoli monohidroxilici (bogată în guaiacol,siringol, fenol, crezoli, xilenoli etc.) şi o fracţiune fenoli polihidroxilici (bogată în pirocatehina şi pirogalol).

Produsele rezultate prin această prelucrare constituie în bună parte materii prime importante pentru obţinerea unor compuşi chimici de mare interes practic (de exemplu: guaiacol, siringol, fenol, crezoli, acizi carboxilici C_3-C_6 etc.).

Prin aceste prelucrări se realizează concomitent şi o epurare rentabilă a apelor industriale care pot fi recirculate şi/sau deversate după o prelucrare biologică în prealabil.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU,T., RUSĂNESCU,G., RĂDULESCU,S., MARINESCU,F., MUTIHAC,L., BUDRUGEAC,S., PURICEL,E. şi STĂNCIOIU,C., "Procedeu pentru prelucrarea gudronului de lemn.I. Obţinerea compuşilor MALTOL şi CICLOTEN" - Rev. de Chim, 42, nr.1-3, 1991,p.44.
2. CONSTANTINESCU,T., BOROŞ,O., BUNEA,P., PAR,B., MEZINCA,O., AVRAM,A., VACARCIUC,I. şi SAMSON,M., Brevet RO, nr.95051, 1987; Buletinul pentru invenţii şi Mărci, nr.10, 1988.
3. CONSTANTINESCU,T., RUSĂNESCU,G., BOROŞ,O., RĂDULESCU,S., VACARCIUC,I., SAMSON,M., PAR,B., MEZINCA,O., AVRAM,A., CĂDARIU,T., BÎRZAN,A.P. şi FRĂŢILĂ,D., Brevet RO, nr.97678, 1989.
4. BOTEZ,G., MARINESCU,M. şi CIOCHINĂ,A., Studii şi Cetcetări Ştiinţifice (Academia Română, Filiala Iaşi), V, nr.1-2, 1951, p.221.
5. ALEXA,V. şi RĂILEANU,M., Studii şi Cercetări Ştiinţifice (Academia Română Filiala Cluj), 6, 1956, p.149.
6. GALCERAN,M.T., Quimica Analitica, 31, nr.6, 1977, p.319.
7. EVANS,J.R. şi MILNE,A.T., Energy & Fuels, 1, nr.2, 1987, p.123 şi 1, nr.4, 1987, p.311.

Intrat în redacţie: 4. V. 1990.

SOLOMON STERNBERG
MIHAELA UNGUREANU

Calculul curbelor I-E în procese de oxidare anodică controlată de adsorbţie şi transfer de sarcină în regim staţionar

C.Z.:541.138.2:66.094.3

The I-E curves of anodical oxidation processes have been calculated by a charge transfer-adsorption mechanism based on models founded on Langmuir adsorption isotherms. 1) Reactions with electrochemical adsorption and electrochemical desorption and 2) reactions with electrochemical adsorption and non-electrochemical chemodesorption were analysed. In the second case, for the totally irreversible monoelectronic electrochemical adsorption, a "kinetic electrode potential" was defined. By this potential, several substances undergoing a similar electrochemical oxidation process were compared.

***Вышолнен расчёт кривых** i-E для процессов анодногокисления через механизм переноса заряда-адсорбциии на моделей, основанных на изотермах адсорбциии Лахгмюра. Рассмо трены 1) реакциияэлектрохимической адсорбции и электрохимической десорбции и 2) реакциияэлектрохимической адсорбции и неэлектрохимической хемодесорбции. В случае 2) для полностью необратимой моноэлетронной электрохимической адсорбции дано опре деление "кинетического электродного потенциала", на основе которого можно сравнить многие вещества, которые подвергаются одному и тому же процессу электрохимического окисления.*

Primele lucrări care se ocupă de calculul curbelor *i-E* în regim staţionar au fost cele ale lui P a r s o n s pentru electrodul de hidrogen [1]. O altă serie de lucrări, ale lui M c C a f f e r t y [2], G e a n ă - M i l i g y - L o r e n z [3], S a r a b y - R e n t j e s [4], se referă la dizolvarea şi pasivarea anodică a metalelor.

Obiectul lucrării l-a constituit calculul curbelor *i-E* pentru procese de oxidare anodică controlată de transfer de sarcină - adsorbţie cu neglijarea difuziunii. (Aceste etape intervin în orice proces electrochimic; în soluţii diluate difuziunea este etapa cea mai lentă şi nu se pot obţine informaţii legate de transferul de sarcină şi de adsorbţie). Neglijarea difuziunii este posibilă la oxidarea anodică a unor substanţe (de exemplu organice) în concentraţii mari, la dizolvare şi pasivare, formare de filme.

În majoritatea lucrărilor anterioare valorificarea ecuaţiilor obţinute s-a făcut mai ales pe baza pantelor Tafel. Metodele moderne de calcul şi simulare pe calculator permit o valorificare mai productivă a ecuaţiilor *i-E*, putînd prevedea existenţa curbelor cu maxime ale curenţilor limită, optimizarea constantelor de viteză etc.

Calculul curbelor *i-E* în regim staţionar s-a efectuat pe baza izotermei Langmuir (centri de adsorbţie echienergetici).

Reacţii cu adsorbţie electrochimică şi desorbţie electrochimică

În acest caz, specia electroactivă suferă un prim transfer de electron cu formarea unui intermediar adsorbit, care se desoarbe după cel de-al doilea transfer de electron. S-au tratat următoarele două cazuri:

a. Adsorbţie cu preechilibru

Schema procesului este, în acest caz, următoarea:

$$A^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B_{ads} + e \qquad (I)$$

Dr. ing. MIHAELA UNGUREANU, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

$$B_{ads} \xrightarrow[d.v]{k_2} P + e \qquad (II)$$

S-a presupus că specia electroactivă este un anion: A^-, de exemplu anionul de carboxilat, care este intermediarul cheie în oxidarea anodică a acizilor carboxilici. În urma primului transfer, rezultă o specie, (radicalică în exemplul dat), B_{ads}, care se desoarbe electrochimic, suferind un nou transfer de electron, cu formare de produs P.

k_1 şi k_{-1} sînt constantele de viteză pentru reacţia directă şi inversă, iar k_2 este constanta de viteză a celui de-al doilea transfer de electron.

Dacă $k_2 << k_1, k_{-1}$, densitatea de curent i este legată de potenţialul E prin relaţia:

$$i = 2\,E k_2\,\theta \exp(\alpha f E) \qquad (1)$$

unde: $E = 96487$ Asmol^{-1};

- k_2 este constanta de viteză a desorbţiei electrochimice; θ - gradul de acoperire cu B_{ads};

- α - coeficientul de transfer de sarcină;

- $f = F/(RT)$; $R = 8{,}31$ J/mol/K;

- T - temperatura absolută în K.

Prin metoda stărilor staţionare se poate evalua θ din ecuaţia (2):

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 = k_1(1-\theta)\,a_A \exp(\alpha f E) - k_{-1}\theta \exp[-(1-\alpha)fE] - k_2\theta \exp(\alpha f E) \qquad (2)$$

Rezultă:

$$\theta = \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} a_A \exp(fE)}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}} \exp(fE) + \frac{k_1}{k_{-1}} a_A \exp(fE)} \qquad (3)$$

Deoarece $k_2 << k_1, k_{-1}$, rezultă pentru θ relaţia (4) care se poate obţine şi direct prin metoda reacţiilor cu preechilibru:

$$\theta = \frac{K_1 a_A \exp(fE)}{1 + K_1 a_A \exp(fE)} \qquad (4)$$

unde:

$K_1 = k_1/k_{-1}$;

a_A este activitatea anionului în soluţie.

Pentru densitatea de curent i se obţine relaţia (5):

$$i = \frac{2F k_2 a_A \exp[(1+\alpha)fE]}{1 + K_1 a_A \exp(fE)} \qquad (5)$$

Ecuaţia (5) duce la o reprezentare i-E caracterizată de două pante Tafel: 39 mV/decadă (la grade mici de acoperire) şi 118 mV/decadă (la grade mari de acoperire). Se obţine o curbă de tipul celei reprezentate în figura 1 fără curent limită.

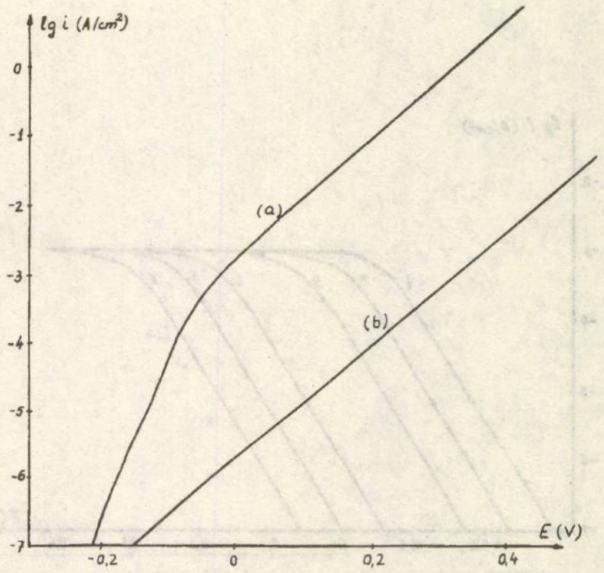


Fig. 1. Curbe i-E calculate în cazul 1 (adsorbţie electrochimică cu preechilibru (a) şi fără preechilibru (b) şi desorbţie electrochimică lentă:
$k_2 = 10^{-2}$ mol/cm^2/s ; $a_A = 10^{-3}$ mol/cm^3 ; $k_1 = 10^{-2}$(a) ; 10^{-8}(b) cm/s ; $k_{-1} = 10^{-6}$(a) mol/cm^2/s

b. Adsorbiţia fără preechilibru

În acest caz, constantele de viteză k_1 şi k_2 (pentru ecuaţiile I' şi II') sînt comensurabile, iar $k_{-1} \to 0$.

$$A^- \xrightarrow{k_1} B_{ads} + e \qquad (I')$$

$$B_{ads} \xrightarrow{k_2} P + e \qquad (II')$$

Aplicînd metoda stărilor staţionare, se obţine:

$$\theta = \frac{a_A \frac{k_1}{k_2}}{1 + a_A \frac{k_1}{k_2}} \qquad (6)$$

$$i = \frac{2Ek_1 \exp(\alpha fE)}{1 + a_A \frac{k_1}{k_2}} \qquad (7)$$

Curba i-E calculată este o dreaptă în reprezentare semilogaritmică, cu o pantă Tafel de 118 mV/decadă (fig.1).

2. Reacţii cu adsorbţie electrochimică şi chemo-desorbţie neelectrochimică

a. Adsorbţie electrochimică reversibilă

Acesta este cazul transferurilor monoelectronice, reprezentate astfel:

$$A^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B_{ads} + e$$

$$B_{ads} \xrightarrow{k_2} P$$

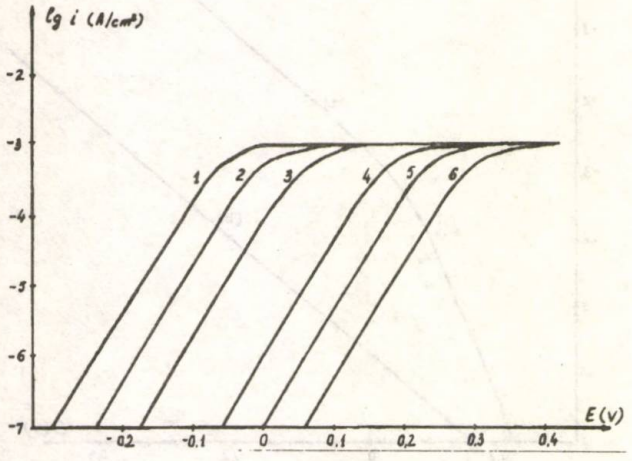


Fig. 2. Curbe i-E calculate în cazul 2 a(adsorbţie electrochimică cu preechilibru şi chemodesorbţie lentă) : $k_2 = 10^{-8}$ mol/cm^2/s ; $k_1 = 10^{-2}$ cm/s ; $k_{-1} = 10^{-6}$(1) ; 10^{-5}(2) ; 10^{-4}(3) ; 10^{-2}(4) ; 10^{-1}(5) ; 1 (6) mol/cm^2/s. ; $a_A = 10^{-3}$ mol/cm^3.

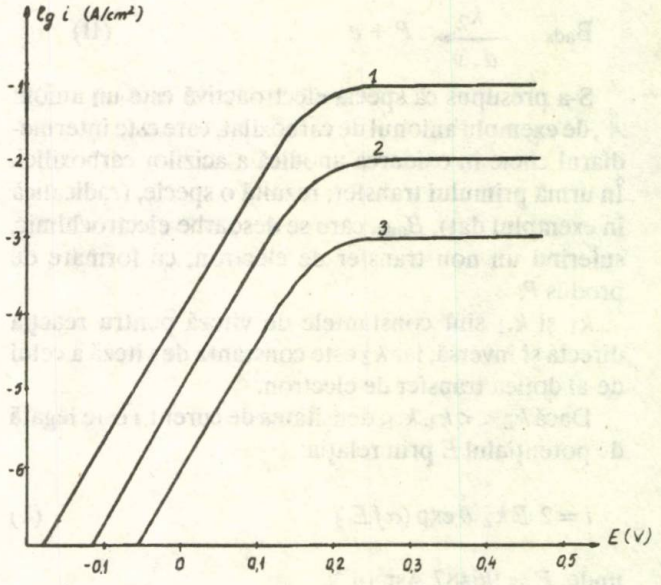


Fig. 3. Curbe i-E calculate în cazul 2 a(adsorbţie electrochimică cu preechilibru şi chemodesorbţie lentă) : $k_1 = 10^{-2}$cm/s ; $k_{-1} = 10^{-2}$mol/cm^2/s ; $k_2 = 10^{-6}$(1) ; 10^{-7}(2) ; 10^{-8}(3)mol/cm^2/s ; $a_A = 10^{-3}$mol/cm^3.

Aplicînd metada stărilor staţionare, rezultă:

$$\theta = \frac{K_1 a_A \exp(fE)}{1 + k_1 a_A \exp(fE) - \frac{k_2}{k_{-1}} \exp[(1-\alpha)fE]} \qquad (8)$$

Considerînd chemo-desorbţia neelectrochimică etapă lentă, $k_2 << k_1, k_{-1}$, şi neglijînd contribuţia adusă de ultimul termen al sumei de la numitorul expresiei (8), rezultă:

$$\theta = \frac{K_1 a_A \exp(fE)}{1 + K_1 a_A \exp(fE)} \qquad (8)'$$

$$i = Ek_2\theta = \frac{Ek_1k_2 a_A \exp(fE)}{1 + k_1 a_A \exp(fE)} \qquad (9)$$

Se obţine o curbă *i-E* cu limitare, iar la curenţi mici, panta Tafel este de 59 mV/decadă. În figura 2 sînt reprezentate curbele calculate pentru diferite valori k_{-1}. Se observă faptul că ceea ce diferă sînt potenţialele de început ale procesului de descărcare a anionilor, alura curbei şi curentul limită fiind aceleaşi.

În figura 3 sînt reprezentate curbele *i-E* obţinute în acest caz pentru diferite valori k_2. Se observă faptul că k_2 influenţează atît potenţialul de început al descărcării, cît şi valoarea curentului limită.

b. Adsorbţie electrochimică ireversibilă

Există foarte multe reacţii la care adsorbţia electrochimică este ireversibilă (de exemplu descărcarea anionilor de carboxilat la oxidarea electrochimică a acizilor carboxilici). Acestea au loc după schema:

$$A^- \xrightarrow{k_1} B_{ads} + e$$

$$B_{ads} \xrightarrow{k_2} P$$

Prin metoda stărilor staţionare, considerînd $\frac{d\theta}{dt} = 0$, se obţine:

$$\theta = \frac{\frac{k_1}{k_2} a_A \exp(\alpha fE)}{1 + \frac{k_1}{k_2} a_A \exp(\alpha fE)} \qquad (10)$$

$$i = Ek_2\theta = E \frac{k_1 a_A \exp(\alpha fE)}{1 + \frac{k_1}{k_2} a_A \exp(\alpha fE)} \qquad (11)$$

Relaţia (11) caracterizează curbele *i-E* cu un curent limită şi cu panta Tafel de 118 mV/decadă. În figura 4 sînt reprezentate curbe *i-E* calculate pentru diferite valori ale constantei de adsorbţie electrochimică k_1. Se observă faptul, că aceste curbe au aceeaşi alură şi acelaşi curent limită, dar potenţialul de început de descărcare a anionului este cu atît mai electropozitiv cu cît k_1 este mai mic. Potenţialul de început de descărcare a anionului se deplasează cu 118 mV spre valori mai electropozitive atunci cînd k_1 scade cu un ordin de mărime.

În figura 5 sînt reprezentate curbe *i-E* calculate cu aceeaşi valoare k_1, dar valori diferite ale constantei de

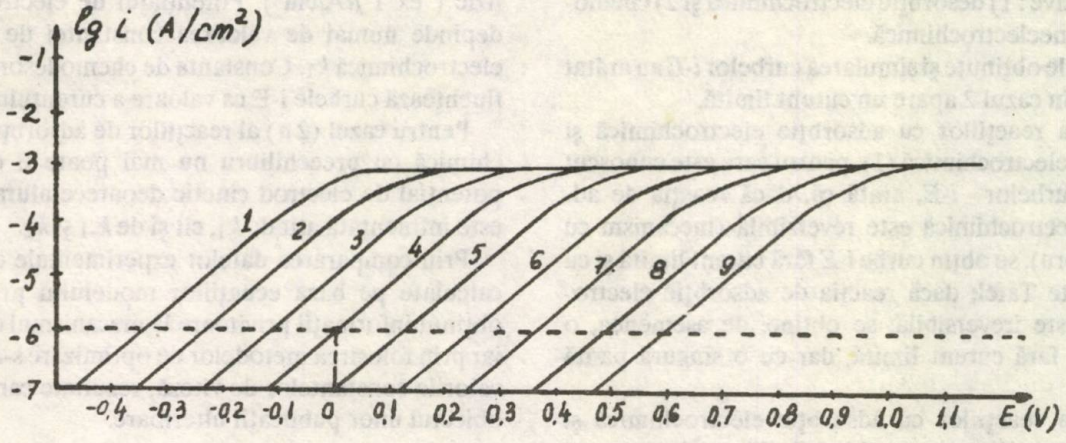


Fig. 4. Curbe i-E calculate în cazul 2 b(adsorbţie electrochimică fără preechilibru şi chemodesorbţie lentă) : $k_2 = 10^{-8}$ mol/cm^2/s ; $a_A = 10^{-3}$ mol/cm^3 $k_1 = 10^{-5}$(1) ; 10^{-6}(2) ; 10^{-7}(3) ; 10^{-8}(4) ; 10^{-9}(5) ; 10^{-10}(6) ; 10^{-11}(7) ; 10^{-12}(8) ; 10^{-13}(9)cm/s.

chemo-desorbţie neelectrochimică k_2. Aceste curbe au acelaşi potenţial de început de descărcare a anionului, dar curenţi limită diferiţi, cu atît mai mari, cu cît constanta k_2 este mai mare.

Pentru ultimul caz din cele prezentate (cazul 2 b) s-a definit un "potenţial de electrod cinetic". Acesta poate fi ales convenţional şi reprezintă potenţialul la care se obţine un curent de descărcare cu sens fizic, de exemplu de 1 μA/cm^2. Atunci, una din curbele din figura 4 poate fi considerată drept curbă etalon. Pentru aceasta, potenţialul de electrod cinetic este egal cu zero şi depinde exclusiv de valoarea constantei k_1 (în fig.4 curba etalon are $k_1 = 10^{-8}$ cm/s). Dacă $k_1 < 10^{-8}$, procesul este mai lent şi potenţialul de electrod cinetic este mai electropozitiv decît al curbei etalon, iar dacă $k_1 > 10^{-8}$, procesul de descărcare este mai rapid şi potenţialul de electrod cinetic este mai electronegativ decît cel al substanţei alese ca etalon.

La scăderea constantei k_1 cu o decadă, potenţialul de electrod cinetic variază cu + 118 mV, dacă sîntem în domeniul Tafel.

Dacă curba etalon are o corespondenţă experimentală, scala convenţională poate fi corelată cu o scală universală a potenţialelor (de exemplu cea avînd ca origine potenţialul electrodului de hidrogen).

Anterior [5,6], s-a arătat că descărcarea anionilor de carboxilat începe la circa 2,1 V în cazul acidului monometiladipic şi la circa 2,5 V în cazul acidului 3-fenilpropionic, fiind o diferenţă de circa 0,4 V. Curenţii limită sînt de 175 mA/cm^2 şi respectiv 1 mA/cm^2, fiind în raport de 175 : 1.

Transpunînd aceste curbe în scara potenţialelor cinetice de electrod, considerată convenţional în această lucrare ($E = 0$ corespunde pentru $k_1 = 10^{-8}$ cm/s şi i = 1 μA/cm^2), curbele *4* (din fig.5) şi *7* (din fig.4) concordă mulţumitor cu cele obţinute experimental la oxidarea acidului monometiladipic şi, respectiv, a acidului 3-fenilpropionic.

Concluzii

S-a efectuat calculul curbelor *i-E* pentru procese de oxidare anodică prin mecanism de transfer de sarcină-adsorbţie pe baza unor modele care au la bază izoterma de adsorbţie Langmuir. În toate cazurile analizate s-a considerat un singur intermediar adsorbit, respectiv, un

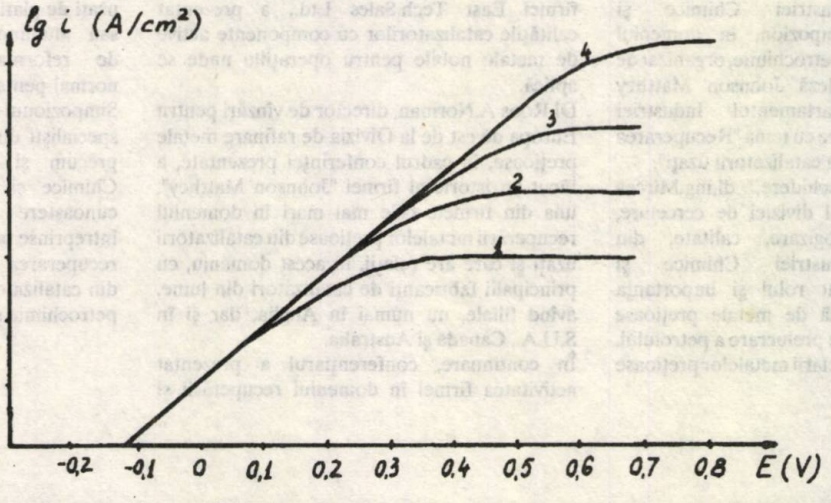


Fig. 5. Curbe i-E calculate în cazul 2 b(adsorbţie electrochimică fără preechilibru şi chemodesorbţie lentă) : $k_1 = 10^{-8}$ cm/s ; $a_A = 10^{-3}$ mol/cm^3 ; $k_2 = 10^{-9}$(1) ; 10^{-8}(2) ; 10^{-7}(3) ; $1{,}8 \cdot 10^{-6}$(4)mol/cm^2/s.

singur grad de acoperire θ. S-au analizat două situaţii semnificative: 1) desorbţie electrochimică şi 2) chemodesorbţie neelectrochimică.

Ecuaţiile obţinute şi simularea curbelor *i-E* au arătat că numai în cazul 2 apare un curent limită.

Analiza reacţiilor cu adsorbţie electrochimică şi desorbţie electrochimică (1), pentru care este cunoscut calculul curbelor *i-E*, arată că, dacă reacţia de adsorbţie electrochimică este reversibilă (mecanism cu preechilibru), se obţin curbe *i-E* fără curent limită şi cu două pante Tafel; dacă reacţia de adsorbţie electrochimică este ireversibilă, se obţine, de asemenea, o curbă *i-E* fară curent limită, dar cu o singură pantă Tafel.

Analiza reacţiilor cu adsorbţie electrochimică şi chemodesorbţie neelectrochimică (2) a relevat cazul interesant în care adsorbţia electrochimică este ireversibilă (2 *b*), respectiv, constanta de desorbţie electrochimică k_{-1} poate fi neglijată. Acest caz este întîlnit în sinteza Kolbe, cînd are loc descărcarea carboxilaţilor de alchil, cu degajare de CO_2 (reacţie total ireversibilă care are loc la potenţiale foarte electropozitive). Pentru cazul (2 *b*) s-a arătat că poate fi propusă o scară a potenţialelor de electrod cinetice, definite ca potenţiale în care, pentru procesul considerat, densitatea de curent are o valoare convenţional aleasă cu sens fizic (ex 1 $\mu A/cm^2$). Potenţialul de electrod cinetic depinde numai de valoarea constantei de adsorbţie electrochimică k_1. Constanta de chemodesorbţie k_2 influenţează curbele i-E ca valoare a curentului limită.

Pentru cazul (2 *a*) al reacţiilor de adsorbţie electrochimică cu preechilibru nu mai poate fi definit un potenţial de electrod cinetic deoarece alura curbelor este influenţată atît de k_1, cît şi de k_{-1} şi k_2.

Prin compararea datelor experimentale cu curbele calculate pe baza ecuaţiilor modelului propus s-au obţinut informaţii privitoare la mecanismul de reacţie, iar prin folosirea metodelor de optimizare s-au estimat valorile constantelor de viteză, rezultate care vor face obiectul unor publicaţii ulterioare.

Bibliografie

1. PARSONS, R., Surface Science, 101, 1980, p.316.
2. CAFFERTY, Mc. şi HACKERMAN, N., J.Electrochem. Soc., 119, nr.8, 1972, p.999.
3. MILIGY, A.A.EL., GEANĂ, D. şi LORENZ, W.J., Electrochim.Acta, 20, 1975, p.273.
4. SARABY, A.- Rentjes, Electochim.Acta, 30. nr.3, 1985 p.387.
5. STERNBERG, S., UNGUREANU, M. şi ROŞCA, S., Rev.Roum.Chim., 34, nr.1, 1989, p.337.
6. STERNBERG, S., UNGUREANU, M., ROŞCA, S. şi KRAIŢER, D., Rev.Roum.Chim, 35, nr.10-12,1990, p.941.

Intrat în redacţie: 11. XII. 1989.

cronică

În ziua de 11 iulie 1991 a avut loc, la Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice, un simpozion, în domeniul catalizatorilor pentru petrochimie, organizat de cunoscuta firmă engleză Johnson Matthey împreună cu Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice cu tema "Recuperarea metalelor preţioase din catalizatorii uzaţi".

În cuvîntul de deschidere, dl.ing.Mircea Turtureanu, directorul diviziei de cercetare, dezvoltare, retehnologizare, calitate, din Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice a arătat rolul şi importanţa catalizatorilor pe bază de metale preţioase utilizaţi în procesele de prelucrare a petrolului, precum şi efectele reciclării metalelor preţioase din aceştia.

În cuvîntul său, dl.Anthony Gibbs, director al firmei East Tech.Sales Ltd., a prezentat calităţile catalizatorilor cu componente active de metale nobile pentru operaţiile unde se aplică.

Dl.Roos A.Norman, director de vînzări pentru Europa de est de la Divizia de rafinare metale preţioase, în cadrul conferinţei prezentate, a făcut un istoric al firmei "Johnson Matthey", una din firmele cele mai mari în domeniul recuperării metalelor preţioase din catalizatorii uzaţi şi care are relaţii, în acest domeniu, cu principalii fabricanţi de catalizatori din lume, avînd filiale, nu numai în Anglia, dar şi în S.U.A., Canada şi Australia.

În continuare, conferenţiarul a prezentat activitatea firmei în domeniul recuperării şi purificării metalelor preţioase din catalizatorii uzaţi de platină, paladiu pe suport de alumină sau aluminosilice utilizaţi pentru operaţiile de reformare, hidrogenare, izomerizare normal-pentan.

Simpozionul s-a bucurat de o audienţă largă de specialişti din rafinării, cercetare, proiectare, precum şi din Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice şi a prilejuit o cunoaştere mai bună a preocupărilor întreprinse pe plan mondial în ceea ce priveşte recuperarea şi reciclarea metalelor preţioase din catalizatorii uzaţi folosiţi în operaţiile din petrochimie şi rafinării.

C. A. COCIAŞU

VALERIA PETRESCU
ADINA COTÎRŢĂ
STOIAN PETRESCU

Determinări calorimetrice ale proprietăţilor unor sisteme topite în vederea stocării termice a energiei

C.Z.:536.62:620.9

The paper has in view a method of calorimetric determination of the melting heat for different molten systems; such data are necessary to the laying out of the real systems of thermal energy storage.

Работа имеет целью разработку метода калориметрического определения теплот плавления различных расплавленных систем, такие данные необходимы при проектировании реальных систем термического хранения энергии.

În lucrările anterioare [1,2] s-a prezentat o metodă calorimetrică originală, rapidă şi avantajoasă economic pentru obţinerea unor date necesare proiectării sistemelor de stocaj termic a energiei în topituri. Conform acestei metode se foloseşte un calorimetru bazat pe principiul curgerii continue a apei, care preia căldura stocată dintr-o celulă în care se află sistemul folosit iniţial în stare topită. Se determină curbele de răcire ale sistemului şi concomitent se înregistrează variaţia temperaturii în calorimetru. Din curba de răcire (fig.1) se determină lungimea palierului corespunzător procesului de solidificare a sistemului considerat. Pe durata procesului de solidificare se calculează căldura preluată de apa de răcire din calorimetru, care reprezintă de fapt tocmai căldura lentă de solidificare a eşantionului studiat (q=debit.C_p.Δt.$\Delta\tau$, unde: C_p - căldura specifică a apei; Δt - variaţia de temperatură a apei din calorimetru, $\Delta\tau$ - durata solidificării).

În această lucrare s-a încercat să se îmbunătăţească metoda folosită anterior prin construirea unei celule care să aibă pierderi mai mici de căldură, şi astfel să permită creşterea preciziei determinărilor. Celula este sigilată şi inclusă complet în calorimetru (figurile 2 şi 3 reprezintă varianta veche şi varianta nouă a celulei).

Noua celulă, fiind inclusă integral în calorimetru, asigură pierderi mai mici de căldură către exterior. De asemenea, în noua variantă, s-a mărit cantitatea de substanţă din celulă, ceea ce duce la mărirea cantităţii de căldură stocată, deci la micşorarea procentuală a pierderilor de căldură prin izolaţie.

Cu celula îmbunătăţită s-au făcut determinări cu $NaNO_3$ şi zinc, aceste sisteme s-au dovedit cele mai eficiente din punct de vedere al stocajului în determinările anterioare şi, în acelaşi timp, permit compararea celor două variante ale metodei. S-au mai făcut

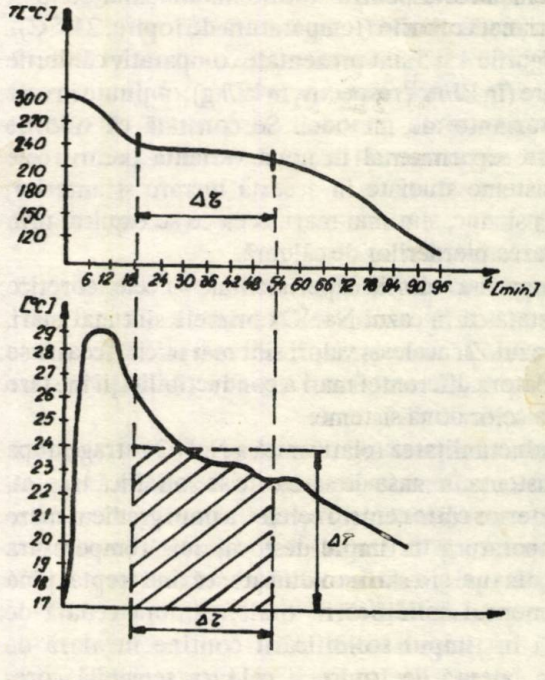


Fig.1. Curbe de răcire pentru sistemul $NaNO_3$+NaOH în corelaţie cu variaţia diferenţei de temperatură a apei din calorimetru.

Dr. chim. VALERIA PETRESCU, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. ADINA COTÎRŢĂ, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică - Bucureşti.
Conf.dr.ing. STOIAN PETRESCU, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de mecanică.

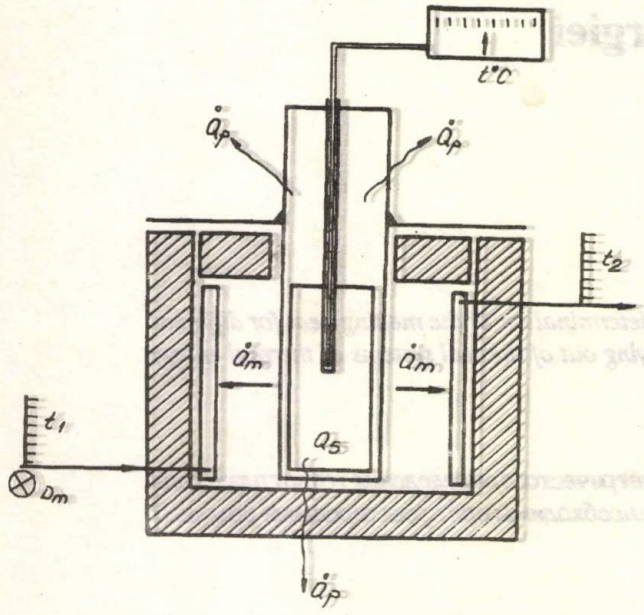


Fig.2. Calorimetrul în care este inclusă celula - variantă veche : Q_t - fluxul de căldură pierdut pe la partea inferioară şi superioară; Q_m - fluxul de căldură măsurat în calorimetru; Q_s - căldură stocată, D_m - debitmetru; t_1 - temparatura apei la intrarea în calorimetru; t_2 - temperatura apei la ieşirea din calorimetru.

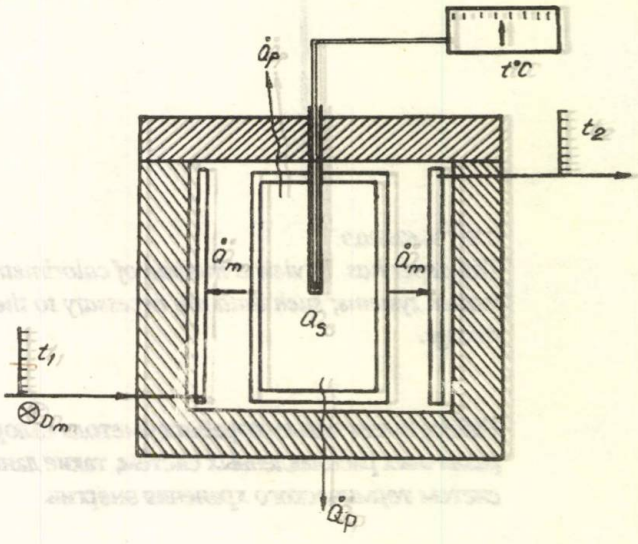


Fig.3. Calorimetrul în care este inclusă celula - varianta îmbunătăţită.

determinări pentru sistemul eutectic $NaOH+NaNO_3$ (70%), pentru care căldura latentă nu este trecută în tabele termochimice obişnuite, dar care se dovedeşte un sistem adecvat pentru stocare în domeniul de temperaturi mai coborîte (temperatura de topire, 245°C).

În figurile 4 şi 5 sînt prezentate comparativ căldurile de topire (în kJ/m^3, respectiv, în kJ/kg), obţinute în cele două variante ale metodei. Se constată că valorile obţinute experimental în noua variantă pentru cele două sisteme studiate în această lucrare şi anterior, $NaNO_3$ şi zinc, sînt mai mari, ceea ce se explică, prin micşorarea pierderilor de căldură.

Comparînd valorile experimentale cu cele teoretice se constată că în cazul $NaNO_3$ primele sînt mai mari, iar în cazul Zn aceleaşi valori sînt mai mici. Aceasta se poate datora diferenţei mari a conductibilităţii în stare solidă a celor două sisteme.

Conductibilitatea relativ mică a $NaNO_3$ atrage după sine existenţa în masa de sare care se solidifică treptat, de la exterior către centrul celulei, a unui gradient mare de temperatură în timpul destocajului. Temperatura celulei din oţel şi a sării solidificate scăzînd treptat pînă în momentul solidificării totale, căldura cedată de $NaNO_3$ în timpul solidificării conţine în afară de căldura latentă de topire şi căldura sensibilă corespunzătoare răcirii celulei din oţel şi a sării care este deja solidificată. Acest proces are loc pînă în momentul solidificării complete a sării, adică şi a aceleia din partea centrală a celulei.

În cazul zincului valorile determinate sînt mai mari decît cele obţinute în varianta anterioară, dar mai mici decît valoarea teoretică. Comportarea diferită a zincului poate fi atribuită conductibilităţii mari, şi din această cauză contribuţia căldurii sensibile este mică, spre deosebire de $NaNO_3$; în schimb, pierderile de căldură către bază şi suprafaţă sînt mai mari, acestea nefiind captate în apa care trece prin calorimetru. De asemenea, pierderile procentuale sînt mai mari la zinc decît la $NaNO_3$ şi datorită temperaturii de topire mai mare (419°C faţă de 312°C). Se impune, deci, ca în cazul metalelor, pentru creşterea preciziei determinărilor prin metoda folosită, să se micşoreze pierderile prin mărirea stratului izolant la bază şi la partea superioară a calorimetrului sau să se introducă în aceste părţi ale calorimetrului serpentine de preluare a căldurii.

Dispersia punctelor în diagramă s-ar putea datora influenţei debitului asupra transferului de căldură în calorimetru. În stadiul actual al cercetărilor s-au făcut determinări într-o gamă largă de debite ale apei care curge în calorimetru între 0,12 l/min şi 1,2 l/min. Aceasta se datoreşte unor viteze între 0,031 - 0,31 m/s, ceea ce corespunde unei valori a criteriului Reynolds în intervalul 300-3000, adică în zona de trecere, de la regimul laminar, la cel turbulent, unde apar instabilităţi ale transferului de căldură. Dispersia punctelor se poate datora încă unui factor, şi anume contribuţiei diferite a căldurii sensibile menţionată în funcţie de debit; debitul generînd gradienţi diferiţi de temperatură. O confirmare a acestei ipoteze este ilustrată de gruparea punctelor la zinc la debite mici în partea inferioară şi la debite mai mari în partea superioară a

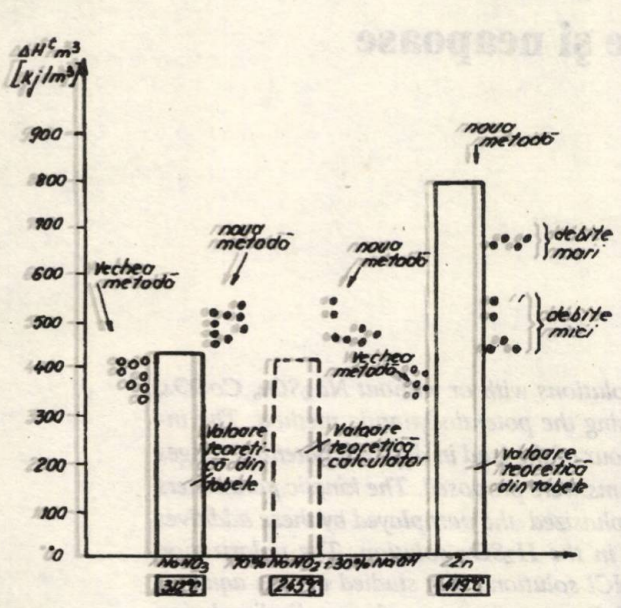


Fig.4. Valorile căldurilor latente de topire ($\Delta H_m^{t_3}$) în kJ/m^3 pentru sistemele: Zn, $NaNO_3$, $NaNO_3$+NaOH.

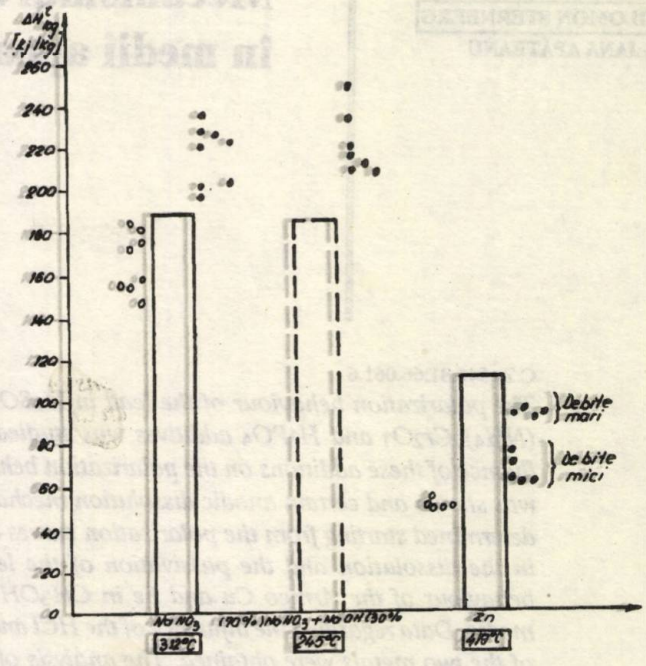


Fig.5. Valorile căldurilor latente de topire (ΔH_{kg}^{t}) în kJ/kg pentru sistemele $NaNO_3$, Zn, $NaNO_3$+NaOH.

curbei; căldura sensibilă intervenind mai puţin la zinc, se constată o corelaţie între valorile mici ale căldurii de stocaj şi debitele mici ale apei.

Studiul sistemelor Zn şi $NaNO_3$ în cele două variante a permis compararea rezultatelor şi punerea la punct a metodei, atît pentru sisteme cu conductibilitatea termică ridicată, cît şi pentru acelea cu conductibilitate termică scăzută. Odată metoda pusă la punct, ea poate fi folosită cu foarte bune rezultate pentru amestecuri ale căror proprietăţi nu sînt tabelate. Astfel, metoda s-a experimentat pentru amestecul eutectic NaOH-$NaNO_3$ (70% moli) cu punct de topire 245°C. Căldura de topire teoretică s-a calculat prin medie ponderată (considerat amestec ideal), nedispunîndu-se de date din literatură, şi este reprezentată în figurile 4 şi 5 prin blocul punctat. Considerînd acceptabilă valoarea teoretică astfel calculată, se constată că rezultatele experimentale obţinute sînt mai mari, la fel ca la $NaNO_3$, fapt ce confirmă ipoteza menţionată privind contribuţia căldurii sensibile.

Sistemul NaOH-$NaNO_3$ se dovedeşte a fi indicat pentru stocare, avînd un palier de solidificare pronunţat de circa 40 min. şi reproductibil.

Informaţiile obţinute privind contribuţia căldurii sensibile la stocarea energiei termice prin solidificarea sistemului topit pot fi considerate ca utile în proiectarea sistemelor reale de stocaj (ele funcţionînd în condiţiile experimentărilor menţionate, adică cu un flux de căldură diferit de zero). Experimentele efectuate dovedesc că pentru proiectare nu sînt suficiente tabelele termochimice privind căldurile latente de topire, călduri determinate în condiţii cu flux de căldură şi gradient de temperatură tinzînd către zero.

Bibliografie

1. PETRESCU, V. şi COTARŢĂ, A., Energetica, 36, nr.4, 1988, p.181.
2. PETRESCU, V., Energetica, 37, nr.9, 1989, p.420.

Intrat în redacţie: 18. X. 1989.

VIOREL BRÂNZOI
SOLOMON STERNBERG
LILIANA APĂTEANU

Mecanismul dizolvării anodice a unor metale în medii apoase şi neapoase

C.Z.:546.81:66.061.6

The polarization behaviour of the lead in H_2SO_4 solutions with or without Na_2SO_4, $CoSO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ and H_3PO_4 additives was studied using the potentiodynamic method. The influence of these additions on the polarization behaviour of the lead in different potential ranges was shown and certain anodic dissolution mechanisms were proposed. The kinetic parameters determined starting from the polarization curves emphasized the part played by these additives in the dissolution and the passivation of the lead in the H_2SO_4 solution. The polarization behaviour of the Armco Cu and Fe in CH_3OH+HCl solutions was studied in non-aqueous media. Data regarding the influence of the HCl and H_2O concentration on the anodic dissolution of the two metals were obtained. The analysis of the potential current curves led to discussion regarding the electrochemical dissolution of the Armco copper and iron.

Поведение свинца при поляризации врастворах H_2SO_4 с и без довавок Na_2SO_4,$CoSO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и H_3PO_4 изучалось при использовании потенциодинамической техники. Показано влияние этих добавок на поведение свинца при поляризации в опредейнных областях потенциала и предложены некоторые механизмы анодного растворения. Кине тические параметры опредейнные на основе кривых поляризации выявились посли этих добавок при растворении и пасивации свинца в растворах H_2SO_4. В неводных средах изучалось поведениие при поляризации Cu и Fe Армко в растворах CH_3OH+ HCl. Получены данные относительно влияния концентрации HCl и H2O на анодное раст ворение упомянутых двух металлов. Анализ по кривых ток потенциал привёл к обсуждению механизма электрохимического растворения меди и железа Армко.

Comportarea la polarizare a plumbului în soluţii de acid sulfuric cu diferite adaosuri de: sulfat de sodiu, sulfat de cobalt, bicromat de amoniu, acid fosforic, precum şi diverşi expanderi, a fost studiată datorită utilizării plumbului şi a soluţiilor de acid sulfuric cu diferite adaosuri la bateriile acide cu plumb.

Baleierea potenţialului electrodului de lucru pe intervale restrînse a avut drept scop simularea proceselor care au loc la placa pozitivă şi negativă a acumulatorului Pb/H_2SO_4 în timpul ciclurilor de funcţionare.

Particularităţile curbelor de polarizare înregistrate (respectiv, alura curbelor, peakurile care se obţin, înălţimea lor şi domeniul de potenţial în care apar), precum şi valorile parametrilor cinetici determinaţi din aceste curbe au permis să se tragă unele concluzii privind caracteristicile electrochimice ale sistemului Pb/H_2SO_4 + aditivi şi au furnizat informaţii suplimentare care reprezintă o contribuţie la încercarea de elucidare a proceselor ce au loc la interfaţa Pb/H_2SO_4.

S-a studiat, de asemenea, dizolvarea anodică a Fe Armco în soluţii anhidre de CH_3OH + HCl + LiCl, precum şi a cuprului în soluţii de CH_3OH + HCl şi CH_3OH + H_2SO_4. Deşi regularităţile de bază ale dizolvării metalului au fost obţinute în soluţii apoase, ele sînt aceleaşi şi în solvenţii organici cu constante dielectrice mari sau în donorii de protoni, cum ar fi: alcoolii, acizii organici, aminele, amidele etc. Deci, coroziunea în solvenţi organici aparţine din punct de vedere fizicochimic, ca şi coroziunea în soluţii apoase, domeniului proceselor care se desfăşoare la interfaţa metal/fază lichidă [1–3]. În plus, trebuie remarcată varietatea mare a sistemelor metal/mediu organic, care provine de la faptul că există o cantitate imensă de produse organice.

Dr. chim. VIOREL BRÂNZOI, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.
Dr.ing. LILIANA APĂTEANU, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică - Bucureşti.

Partea experimentală

Determinările au fost efectuate utilizîndu-se metoda voltametriei liniare la o viteză joasă de baleiere (6,5 mV/s). Electrodul de lucru a fost confecţionat dintr-un cilindru de plumb pur şi a avut o suprafaţă de 50 mm^2 expusă acţiunii electrolitului. Contraelectrodul a fost o sită de platină (un netz de platină), iar ca electrod de referinţă s-a folosit electrodul $Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{2-}$.

Potenţialul electrodului de lucru a fost baleiat pe domenii restrînse de potenţial şi anume: -1170 mV ÷ –860 mV şi + 700 mV ÷ + 1650 mV, cu ajutorul unui potenţiostat-galvanostat model 173 (Princeton Applied Research) prevăzut cu un coulometru digital model 179. Celula de lucru şi metoda experimentală au fost descrise într-o serie de lucrări [4-10].

Rezultate şi discuţii

Ciclarea succesivă a potenţialului electrodului de plumb pe domeniul de potenţial menţionat, în soluţia de acid sulfuric duce, după aproximativ zece cicluri, la obţinerea unui microelectrod poros, cu o capacitate suficient de mare (grosimea stratului activ de la suprafaţa electrodului) şi propietăţi reproductibile.

Obţinerea acestui microelectrod poros cu proprietăţi reproductibile are o deosebită importanţă pentru studiul acţiunii diferiţilor aditivi asupra performanţelor bateriilor acide cu plumb, deoarece odată obţinut, microelectrodul simulează foarte bine (pe domeniile de potenţial menţionate) în timpul ciclării, procesele care au loc la placa pozitivă şi negativă a acumulatorului Pb/H_2SO_4. De aceea, înaintea fiecărei determinări electrodul de plumb a fost ciclat în intervalul de potenţial dorit şi numai după ciclul al zecelea s-au trasat curbele de polarizare.

În soluţia de acid sulfuric fără aditivi baleierea potenţialului electrodului de plumb pe domeniul –1170mV ÷ –860 mV duce, aşa cum s-a arătat [4–10], la obţinerea unor maxime de curent şi anume: un maxim de curent de oxidare la baleierea anodică crescătoare, ce corespunde dizolvării plumbului şi formării pelicule pasivante de $PbSO_4$. Acest proces simulează foarte bine descărcarea plăcii negative din bateria acidă cu plumb, conform ecuaţiei globale:

$$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^- \xrightarrow{H_2SO_4} PbSO_4 + 2H^+ + 2e^-$$

La baleierea inversă a potenţialului se obţine un maxim de curent de reducere, (fig.1) care reprezintă de fapt electroreducerea $PbSO_4$ la Pb metalic.

Procesul convenţional de reducere are loc, conform Popova şi Kabanov [7], printr-o dizolvare chimică a $PbSO_4$ la ioni Pb^{2+}, urmată de electroreducerea ionilor Pb^{2+} la Pb metalic conform următoarelor ecuaţii:

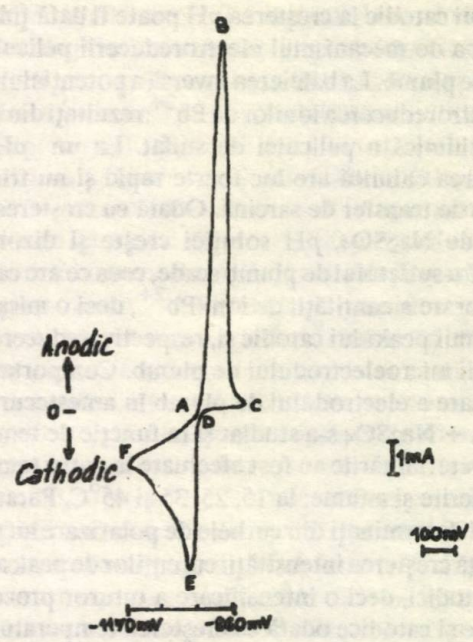


Fig.1. Potenţiograma electrodului de plumb în soluţie de H_2SO_4 1 M, înregistrată în domeniul de potenţial de - 1170 mV ÷ - 860 mV cu o viteză de baleiere de 300 mV/min.

$PbSO_4 + H^+ \longrightarrow HSO_4^- + Pb^{2+}$ (dizolvare chimică în mediul acid)

$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$ (electroreducere)

Diferenţa de potenţial dintre peakul anodic şi cel catodic este de ~ 60 mV. De asemenea, s-a constatat că înălţimea peakurilor catodice este cu mult mai mică decît a celor anodice şi că pe ramura catodică apare un curent limită. Aceasta se datorează unui control difuziv al procesului de reducere prin membrana semipermeabilă de $PbSO_4$. S-a obsevat, de asemenea, că la baleierea catodică inversă se menţine un curent catodic apreciabil, ceea ce arată că la –1170 mV reducerea peliculei de sulfat de plumb nu este terminată.

În continuare, s-a studiat comportarea la polarizare a microelectrodului de plumb în amestecuri de H_2SO_4 cu păstrarea constantă a concentraţiei ionului sulfat. Baleierea potenţialului electrodului de lucru, pe domuniul negativ menţionat, a scos în evidenţă următoarele: alura generală a potenţiogramelor se menţine indiferent de concentraţia ionilor de hidrogen.

Creşterea *p*H a dus la scăderea intensităţii curenţilor anodici şi catodici, respectiv, la diminuarea proceselor anodice şi catodice (tabelul 1), precum şi la micşorarea potenţialelor de peak anodice şi catodice cu aproximativ 60 mV pe unitatea de *p*H. Ţinînd seama de semnificaţia celor două peakuri, creşterea *p*H are ca efect micşorarea solubilităţii chimice a sulfatului de plumb, ceea ce face ca pelicula de sulfat de plumb formată la baleierea anodică crescătoare să se formeze mai repede, să fie mai densă şi mai compactă şi, ca urmare intensitatea curentului anodic, deci, înălţimea peakului anodic, să fie mai mică. Explicaţia micşorării

peakului catodic la creşterea *p*H poate fi dată ţinîndu-se seama de mecanismul electroreducerii peliculei de sulfat de plumb. La baleierea inversă a potenţialului are loc electroreducerea ionilor de Pb^{2+} rezultaţi din dizolvarea chimică a peliculei de sulfat. La un *p*H mic dizolvarea chimică are loc foarte rapid şi nu frînează treapta de transfer de sarcină. Odată cu creşterea cantităţii de Na_2SO_4, *p*H soluţiei creşte şi dizolvarea chimică a sulfatului de plumb scade, ceea ce are ca efect o micşorare a cantităţii de ioni Pb^{2+}, deci o micşorare a înălţimii peakului catodic şi, respectiv, reducerea capacităţii microelectrodului de plumb. Comportarea la polarizare a electrodului de plumb în amestecurile de $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ s-a studiat şi în funcţie de temperatură. Determinările au fost efectuate la patru temperaturi diferite şi anume: la 15, 25, 35 şi 45°C. Parametrii cinetici determinaţi din curbele de polarizare au pus în evidenţă creşterea intensităţii curenţilor de peak anodici şi catodici, deci o intensificare a tuturor proceselor anodice şi catodice odată cu creşterea temperaturii.

De asemenea, creşterea temperaturii duce la deplasarea potenţialelor de peak anodice şi catodice, deplasare ce poate fi redată foarte bine de valoarea coeficientului termic al potenţialului de peak:

$$\left(\frac{\partial E_p}{\partial T}\right)_p = -0{,}40\,\text{mV/°C}$$

În continuare, s-a studiat comportarea la polarizare a plumbului în amestecuri de $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ pe intervalul de potenţial cuprins între +700 mV ÷ + 1 650 mV. Din analiza potenţiogramelor obţinute s-a constat că, atît în soluţia de H_2SO_4 fără aditivi, cît şi în soluţia de H_2SO_4 cu aditivi, baleierea potenţialului electrodului de plumb pe acest domeniu de potenţial duce la apariţia unor maxime de curent şi anume: la baleierea anodică crescătoare a potenţialului se obţine un peak anodic mai mic, de fapt un umăr, în domeniul de potenţial de + 820 mV ÷ + 940 mV, care reprezintă formarea oxizilor şi sulfaţilor bazici de plumb, urmat de un pek mai mare, de formare a bioxidului de plumb (formele α şi β) după care are loc degajarea oxigenului şi curentul creşte brusc (fig.2).

La baleierea inversă a potenţialului apare un peak ce corespunde reducerii PbO_2 la $PbSO_4$, respectiv a Pb^{4+} la Pb^{2+}. Alura celor două peakuri diferă foarte mult. În timp ce peakul catodic, de reducere a PbO_2 la $PbSO_4$, este foarte ascuţit punînd în evidenţă faptul că procesul catodic se află sub control cinetic, peakul anodic de oxidare a peliculei de sulfat de plumb şi a oxizilor nestoichiometrici şi sulfaţilor bazici de plumb la bioxid de plumb nu este prea înalt şi se întinde pe un domeniu de potenţial larg, punînd în evidenţă faptul că, procesul anodic de formare a PbO_2 se află sub control difuziv. Voltamogramele obţinute în amestecuri de $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ cu menţinerea constantă a concentraţiei ionului sulfat, la valoarea de 1 M, au arătat că alura generală a curbelor nu se modifică, variază numai

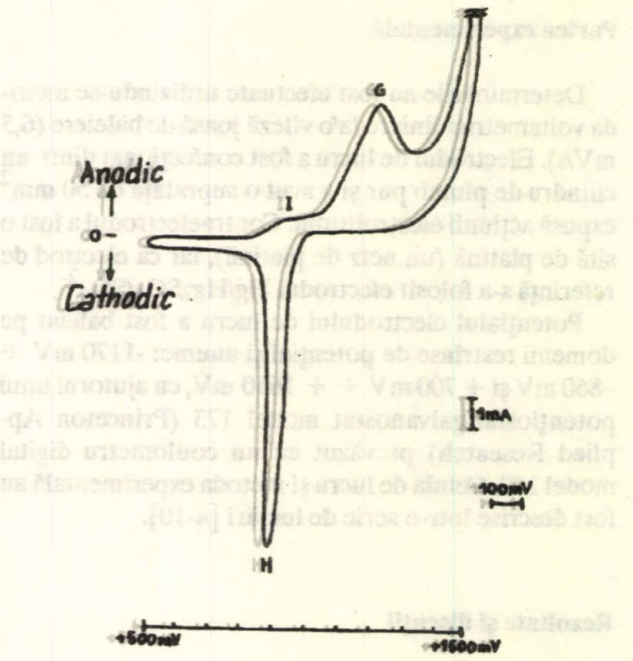


Fig.2. Potenţiograma electrodului de plumb în soluţie de H_2SO_4 1 M, înregistrată în domeniul potenţial de + 500 mV ÷ + 1600 mV, cu o viteză de baleiere a potenţialului de 300 mV/min.

valoarea curenţilor de peak şi, respectiv, cantităţile de electricitate implicate în procesele anodic şi catodic. Valorile parametrilor cinetici determinaţi din curbele de polarizare au scos în evidenţă următoarele: amestecurile de $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ cu menţinerea constantă a concentraţiei de hidrogen pînă la 0,6 M favorizează procesele anodice şi catodice, se obţin curenţi de peak mai mari, cantităţile de electricitate implicate în procesele respective cresc, capacitatea microelectrodului de plumb creşte. Micşorarea concentraţiei ionilor de hidrogen sub 0,6 M duce la micşorarea curenţilor de peak anodici şi catodici, respectiv a cantităţilor de electricitate implicate în procesele respective. Are loc o diminuare a proceselor anodice şi catodice, cantitatea de PbO_2 obţinută scade, capacitatea microelectrodului de plumb se micşorează.

Creşterea temperaturii a dus şi în acest caz la activizarea tuturor proceselor anodice şi catodice, precum şi la deplasarea potenţialelor de peak anodice şi catodice, deplasare ce poate fi redată foarte bine de valoarea coeficientului termic al potenţialului de peak:

$$\left(\frac{\partial E_p}{\partial T}\right)_p = -0{,}38\,\text{mV/°C}$$

De asemenea, creşterea *p*H a dus, în toate cazurile, la micşorarea potenţialelor de peak anodice şi catodice cu aproximativ 60 mV/unitatea de *p*H.

În continuare, pe acelaşi domeniu de potenţial şi anume: + 700 mV ÷ + 1650 mV, s-a studiat influenţa adaosurilor de sulfat de cobalt asupra comportării la polarizare a microelectrodului de plumb. Din analiza curbelor de polarizare şi a parametrilor cinetici deter-

minaţi pe baza acestor curbe s-au contatat următoarele: adiţia sulfatului de cobalt la soluţia de H_2SO_4 (4,15 M) a dus în toate cazurile la o creştere considerabilă a cantităţilor de electricitate implicate în procesele anodice (Q_a) şi la o reducere relativ mică a celor catodice (Q_c).

Curentul de peak corespunzător principalei reacţii anodice ($Pb^{2+} \longrightarrow Pb^{4+}$) creşte, iar curentul catodic de peak scade la mărirea concentraţiei ionilor Co(II). Creşterea concentraţiei sulfatului de cobalt peste o anumită limită duce la dispariţia peakului de formare a PbO_2, acesta fiind mascat de unda de degajare a oxigenului care devine reacţie prioritară. Este de remarcat faptul că, potenţialul corespunzător reducerii dioxidului de plumb rămîne constant, nefiind influenţat de numărul ciclului sau cantitatea de $CoSO_4$ adăugată. Rapoartele coulometrice $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ definite de ecuaţiile de mai jos au fost calculate ţinînd seama că:

$$Q_a = Q_{PbO_2} + Q_{O2} = Q_c + Q_{O_2}$$

unde s-a considerat:

Q_{PbO2} (format anodic) = Q_{PbO2} (redus catodic) = Q_c

Deci: $Q_{O_2} = Q_a - Q_c$

Se pot scrie următoarele ecuaţii:

$$\alpha = \frac{Q_{O_2}}{Q^{o}_{O_2}} \times 100 = \frac{Q_a - Q_c}{Q^{o}_a - Q^{o}_c} \times 100$$

$$\beta = \frac{Q_{PbO_2}}{Q^{o}_{PbO_2}} \times 100 = \frac{Q_c}{Q^{o}_c} \times 100$$

$$\gamma = \frac{Q_{PbO_2}}{Q^{o}_{O_2}} \times 100 = \frac{Q_c}{Q_a - Q_c} \times 100$$

$$\delta = \frac{Q_{PbO_2}}{Q_{total}} \times 100 = \frac{Q_c}{Q_a} \times 100$$

unde indicele superior "o" se referă la soluţiile de H_2SO_4 fără adaos de $CoSO_4$.

În tabelul 1 sînt prezentate valorile rapoartelor coulometrice α, β, γ şi δ calculate după ecuaţiile prezentate. Se remarcă faptul că, raportul α creşte foarte mult odată cu cantitatea de $CoSO_4$ adăugată, iar la concentraţia maximă devine cu circa 800 % mai mare comparativ cu soluţia de H_2SO_4 fără adaos. Din analiza tabelului 1 şi ţinîndu-se seama de semnificaţia rapoartelor coulometrice se poate spune că adaosul de $CoSO_4$ micşorează considerabil supratensiunea oxigenului favorizînd degajarea de oxigen în domeniul de lucru al electrodului pozitiv al acumulatorului Pb-acid sulfuric. Ionul de cobalt fiind electrocatalizator pentru reacţia de degajare a oxigenului, prezenţa sa în soluţie într-o anumită concentraţie duce la o micşorare remarcabilă a supratensiunii de degajare a oxigenului. Această comportare poate avea efecte pozitive asupra funcţionării grătarului acumulatorului Pb/H_2SO_4, împiedicînd coroziunea acestuia. Ca şi alte adaosuri [11], probabil că şi adaosul de $CoSO_4$ influenţează comportarea grătarului, dar nu şi a masei active care este în cantitate foarte mare în comparaţie cu concentraţia $CoSO_4$ din soluţie. Din această cauză, efectul de micşorare a capacităţii electrodului $PbO_2/PbSO_4$ remarcat, probabil că nu influenţează negativ capacitatea masei active a acumulatorului. Se confirmă astfel observaţia practică [12] că un adaos de numai 0,02 M $CoSO_4$ este suficient pentru a provoca o micşorare considerabilă a supratensiunii oxigenului.

În domeniul de potenţial de -1170 ÷ -860 mV, adiţia sulfatului de cobalt la electrolit nu a modificat alura potenţiogramelor, a determinat în schimb creşterea curenţilor anodici şi catodici de peak şi deci intensificarea proceselor anodice şi catodice la electrod. În urma determinărilor efectuate, care au cuprins un domeniu foarte larg de concentraţii (de la 3,5 p.p.m. pînă la 3000 p.p.m.), s-a stabilit că: indicele de durată de viaţă $\eta = (Q_f - Q_o)/Q_o$ (unde Q_o şi Q_f reprezintă capacitatea iniţială, respectiv finală a electrodului) şi curentul de peak au valorile cele mai mari pentru concentraţia de 250 p.p.m. $CoSO_4$. La valorile mai mari de 250 p.p.m. curenţii de peak şi indicele de durată de viaţă scad lent faţă de această soluţie, dar se menţin la valori mult mai mari faţă de soluţia de H_2SO_4 fără adaos de $CoSO_4$. Intensificarea proceselor anodice şi catodice la adiţia sulfatului de cobalt se poate explica prin aceea că ionii de Co^{2+} din soluţie participă în mod neglijabil la valoarea curenţilor anodici şi catodici, datorită concentraţiei lor foarte mici, dar activează suprafaţa electrodului prin faptul că modifică structura acestuia. Analiza potenţialelor normale de electrod ale $Pb/PbSO_4$ şi Co/Co^{2+}, faţă de electrodul de referinţă Hg/Hg_2SO_4 / H_2SO_4, a arătat că acestea sînt foarte apropiate şi amîndouă cuprinse în domeniul de potenţial studiat. Astfel, simultan cu procesul $Pb^{2+} \longrightarrow Pb$ are loc şi procesul $Co^{2+} \longrightarrow Co$, diferenţa constînd în faptul că $PbSO_4$ este practic insolubil şi formează un strat pasivant pe suprafaţa electrodului, în timp ce sulfatul de cobalt este complet solubil.

Este posibil ca acest proces ciclic de depunere - dizolvare al cobaltului să ducă la creşterea porozităţii stratului de sulfat de plumb şi deci la obţinerea unei cantităţi mai mari de plumb spongios care formează microelectrodul. Se poate spune că, adiţia sulfatului de cobalt măreşte suprafaţa reală a electrodului şi capacitatea lui de funcţionare. La concentraţii mai mari de 250 p.p.m. $CoSO_4$ este posibil ca depunerea ionilor de cobalt să aibă loc nu numai pe poziţiile libere ale plumbului spongios, dar şi pe stratul de $PbSO_4$, împiedicînd dizolvarea acestuia şi ducînd la o inhibare lentă a proceselor anodice şi catodice, obţinîndu-se în acest fel curenţi de peak, respectiv cantităţi de electricitate Q_a,

Q_c mai mici decît în soluţia cu concentraţia optimă. În concluzie, se poate spune că adiţia sulfatului de cobalt duce la activarea stratului de $PbSO_4$ de pe suprafaţa electrodului, la creşterea grosimii stratului activ de la suprafaţa electrodului şi deci la creşterea capacităţii microelectrodului. Deoarece microelectrodul $PbSO_4$, ciclat în domeniul de potenţial de - 1170 mV ÷ - 860 mV simulează foarte bine funcţionarea electrodului negativ al bateriei acide cu plumb, se poate trage concluzia că adiţia unor cantităţi mici de $CoSO_4$ măreşte durata de serviciu a electrodului negativ, prin aceea că împiedică sulfatarea rapidă a electrodului şi, astfel, îmbunătăţeşte performanţele acestor baterii.

În continuare s-a studiat influenţa adaosurilor mici de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ asupra comportării la polarizare a electrodului de plumb în soluţii de H_2SO_4, pe domeniul de + 700 mV ÷ + 1650 mV. Adiţia dicromatului de amoniu la soluţia de acid sulfuric nu modifică alura curbei de polarizare, se constată, însă, o creştere apreciabilă a înălţimii peakurilor anodice şi catodice, precum şi a cantităţilor de electricitate implicate în procesele anodice şi catodice. Toate acestea pun în evidenţă intensificarea acestor procese la adiţia dicromatului de amoniu. Se consideră că procesele de electrod care au loc în prezenţa ionului dicromat la baleierea anodică crescătoare a potenţialului, de la + 700 mV la + 1700 mV, sînt următoarele:

$$2\,Cr^{6+} + 3\,Pb \longrightarrow 3\,Pb^{2+} + 2\,Cr^{3+}$$ (la potenţiale cuprinse între + 800 mV ÷ + 1200 mV)

$$2\,Cr^{6+} + 3\,Pb^{2+} \longrightarrow 3\,Pb^{4+} + 2\,Cr^{3+}$$ (la potenţiale mai mari de + 1200 mV)

$$Pb^{2+} \longrightarrow Pb^{4+} + 2\,e$$

$$Cr^{3+} - 3\,e \longrightarrow Cr^{6+}$$

La baleierea inversă a potenţialului, de la + 1700 mV la + 800 mV, are loc reducerea PbO_2 format şi anume: $Pb^{4+} \longrightarrow Pb^{2+}$. Rapoartele coulometrice $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, calculate pe baza ecuaţiilor prezentate, din cantităţile de electricitate determinate coulometric, pun în evidenţă creşterea capacităţii microelectrodului de plumb, odată cu creşterea numărului de cicluri şi a concentraţiei dicromatului de amoniu. Se poate spune că, adiţia dicromatului de amoniu a dus, în toate cazurile, la creşterea capacităţii microelectrodului de plumb, respectiv la creşterea cantităţii de PbO_2 formată. Pe acelaşi domeniu de potenţial şi anume + 700 mV ÷ ÷ + 1650 mV s-a studiat influenţa unor cantităţi mici de H_3PO_4 asupra comportării la polarizare a electrodului $PbSO_4/PbO_2$ în soluţii de acid sulfuric de diferite concentraţii. Analizîndu-se potenţiogramele obţinute, precum şi datele coulometrice, s-a arătat că efectul principal al adiţiei H_3PO_4 îl reprezintă pasivarea drastică a tuturor proceselor de electrod din domeniul de potenţial studiat (fig.3). Cantităţile de electricitate anodice (Q_a) şi catodice (Q_c) sînt de aproape 5 pînă la 10 ori mai mici decît în soluţia H_2SO_4 fără adaus de H_3PO_4. Se poate constata, de

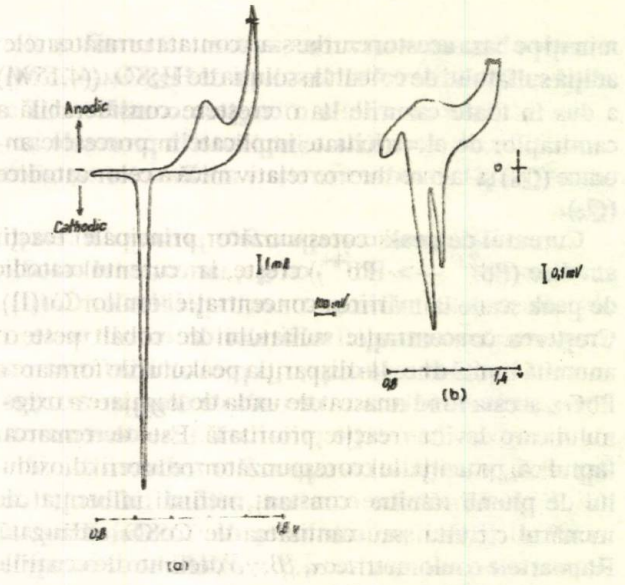


Fig.3. Potenţiogramele obţinute pe electrodul de plumb pe domeniul + 800 mV ÷ + 1800 mV:
a - în soluţie de H_2SO_4 4,15 M; b - în soluţie de H_2SO_4 4,15 M + 0,715 % H_3PO_4

Tabelul 1

PARAMETRII COULOMETRICI AI POTENŢIOGRAMELOR OBŢINUŢI PE PLUMBUL PUR (PENTRU CICLUL 10) ÎN SOLUŢII DE ACID SULFURIC CU ADAOSURI DE $CoSO_4$. VITEZA DE BALEIERE: 400 mV/min.

Concentraţia $CoSO_4$ în soluţia de H_2SO_4, M.10^4	Q_a (C)	Q_c.10 (C)	α	β	γ	δ
0	2,303	1,993	100	100	9,47	8,65
4	2,645	1,504	118,6	75,4	6,03	5,68
18	3,518	1,438	160,4	72,1	4,26	4,08
36	10,490	1,400	492,1	70,2	1,35	1,33
89	11,100	1,370	521,3	68,7	1,24	1,23
178	15,923	1,320	750,9	65,3	0,82	0,81
356	16,620	0,945	785,8	47,4	0,57	0,56

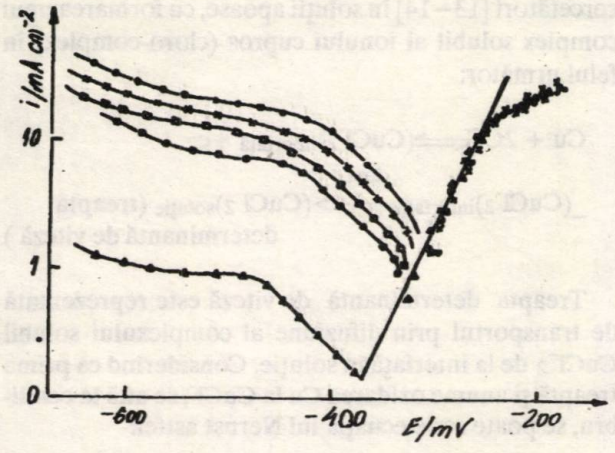


Fig.4. Curbele de polarizare ale fierului Armco în: (•)CH_3OH + 0,2 N LiCl + 0,8 N HCl; (x)CH_3OH + 0,4 N LiCl + 0,6 N HCl: (□)CH_3OH + 0,6 N LiCl + 0,4 N HCl; (o)CH_3OH + 0,8 N LiCl + 0,2 N HCl; (D)CH_3OH + 0,98 N LiCl + 0,02 N HCl.

asemenea, o creştere pronunţată a supratensiunii de degajare o oxigenului. Dacă se ţine seama de raportul dintre cantitatea de H_3PO_4 adăugată şi masa activă de PbO_2 pe unitatea de suprafaţă a plăcii pozitive a bateriei acide de plumb, se poate trage concluzia că adaosurile mici de H_3PO_4 nu pot influenţa capacitatea mesei active a plăcii pozitive a bateriei, dar pot împiedica formarea filmelor izolatoare între masa activă şi grătar, ceea ce va influenţa pozitiv durata de serviciu a acumulatorului.

În continuare, s-a studiat comportarea la polarizare a fierului Armco în soluţii anhidre de CH_3OH + HCl şi CH_3OH + HCl + LiCl. Pentru procesul de dizolvare anodică s-a determinat un ordin de reacţie $Z_{a(Cl^-)}$ = 1,7 - 1,82 şi, respectiv, $Z_{a(H^+)} = 0$, pante Tafel anodice de aproximativ 60 mV/decadă şi pante Tafel catodice de aproximativ 120 ± 10 mV/decadă. De asemenea, s-a obţinut un ordin de reacţie egal cu unu pentru reacţia catodică şi anume:

$$Z_{C(H^+)} = \left(\frac{\partial \log i_C}{\partial \log C_{H^+}}\right)_{\varepsilon_c; C_{Cl^-}} = 1$$

Pe baza acestor rezultate obţinute s-a propus un mecanism de dizolvare a fierului Armco în soluţii anhidre de CH_3OH + HCl şi anume:

$$Fe + Cl^- \underset{\overleftarrow{k}_{-1}}{\overset{\vec{k}_1}{\rightleftharpoons}} Fe\,Cl^-_{ads} \qquad (1)$$

$$Fe\,Cl^-_{ads} + Cl^- \xrightarrow{\vec{k}_2} Fe\,Cl_2 + 2e^- \text{ (treaptă determinantă de viteză)} \qquad (2)$$

unde $FeCl_2$ face parte din suprafaţa metalică, nu însă din reţeaua metalică:

$$FeCl_2 \underset{\overleftarrow{k}_{-3}}{\overset{\vec{k}_3}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+} + 2Cl^- \qquad (3)$$

Luîndu-se în considerare treapta determinantă de viteză densitatea anodică de curent va fi egală cu:

$$i_a / F = 2\vec{k}_2 \beta \theta_x a_{Cl^-} \qquad (4)$$

unde $\vec{k}_2 = k_2 \exp \alpha ZFE/RT$. În această expresie a lui $\vec{k}_2$, E reprezintă potenţialul de electrod, Z, numărul de electroni transferaţi; α coeficientul de transfer; θ_x gradul de acoperire al suprafeţei cu $FeCl^-_{ads}$ şi β este un factor de măsură definit de relaţia: $[FeCl^-_{ads}] = \beta\theta_x$

Din ecuaţia (1) se poate obţine valoarea gradului de acoperire astfel:

$$\beta_d \dot{\theta}_x / dt = \vec{k}_1(1-\theta_x)a_{Cl^-} - \overleftarrow{k}_{-1}\beta\theta_x - \vec{k}_2\beta\theta_x a_{Cl^-} \qquad (5)$$

În condiţiile stării staţionare:

$\beta_d \theta_x / dt = 0$

şi atunci:

$$\theta_x = \frac{\vec{k}_1 a_{Cl^-}}{\vec{k}_1 a_{Cl^-} + \overleftarrow{k}_{-1}\beta + \vec{k}_2 \beta a_{Cl^-}} \qquad (6)$$

dar,

$\vec{k}_2 << \overleftarrow{k}_{-1}$, atunci,

$$\theta_x = \frac{\vec{k}_1 a_{Cl^-}}{\vec{k}_1 a_{Cl^-} + \overleftarrow{k}_{-1}\beta}$$

Introducînd această valoare în ecuaţia (4) se obţin următoarele:

$$i_a = 2\vec{k}_2 F\beta (\vec{k}_1 a^2_{Cl^-}) / (\overleftarrow{k}_{-1}\beta + \vec{k}_1 a_{Cl^-}) \qquad (7)$$

sau

$$i_a = 2k_2 F \beta \frac{\vec{k}_1 a^2_{Cl^-}}{\overleftarrow{k}_{-1}\beta + \vec{k}_1 a_{Cl^-}} \exp(\alpha ZFE/RT) \qquad (8)$$

cum $\alpha = 0{,}5$ şi $Z = 2$, ecuaţia (4) devine:

$$i_a = 2k_2 F \beta \frac{\vec{k}_1 a^2_{Cl^-}}{\overleftarrow{k}_{-1}\beta + \vec{k}_1 a_{Cl^-}} \exp(FE/RT) \qquad (9)$$

Folosind această ecuaţie (9) se obţine pentru panta Tafel anodică valoarea de 60 mV, ceea ce concordă foarte bine cu rezultatele experimentale. În ceea ce priveşte ordinul de reacţie:

$$Z_{Cl^-} = \left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log a_{Cl^-}}\right)_{E, a_{H^+}}$$

valoarea sa limită poate fi găsită prin simpla discuţie a ecuaţiei (7). Astfel, la concentraţii mari ale Cl^- cînd $\vec{k}_1 a_{Cl^-} >> \overleftarrow{k}_{-1}\beta$, ultimul termen poate fi neglijat la numitor şi atunci $Z_{Cl^-} \to 1$.

La concentraţii mici de Cl^- cînd $\vec{k}_1 a_{Cl^-} << \overleftarrow{k}_{-1}\beta$, $Z_{Cl^-} \to 2$.

Valorile obţinute pentru $Z_{Cl^-} = 1{,}7 - 1{,}8$ la concentraţii moderate de Cl^- pot fi explicate pe baza relaţiilor prezentate.

În final se poate trage concluzia că în contrast cu soluţiile apoase de HCl, în soluţiile anhidrei de metanol şi acid clorhidric, ionii H^+ nu sînt implicaţi direct în procesul anodic de dizolvare, care acum este catalizat exclusiv de ionii Cl^-.

S-a studiat în continuare comportarea la polarizare a cuprului în soluţii anhidre de CH_3OH + HCl prin metoda potenţiodinamică. În figura 5 sînt prezentate curbele de polarizare anodică şi catodică a cuprului în soluţii dezaerate de CH_3OH + HCl. Analizîndu-se curbele de polarizare anodică se observă o creştere generală a curentului cu creşterea concentraţiei ionilor de clor.

De asemenea, se poate constata că procesul anodic este în mod clar controlat de difuziune, iar densitatea maximă a curentului de difuziune creşte odată cu concentraţia ionilor de clor (fig.5 şi tabelul 2). Se poate observa, de asemenea, că la potenţiale joase avem de-a face cu o comportare Tafel, iar pantele dreptelor Tafel au valori aproximativ de 60 mV. Cum ordinul de reacţie în raport cu ionii de clor

$$Z_{Cl^-} = \left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log Cl^-}\right)_{T,\eta}$$

este de aproximativ 2, se poate considera că dizolvarea cuprului are loc, aşa după cum au arătat şi alţi cercetători [13–14] în soluţii apoase, cu formarea unui complex solubil al ionului cupros (cloro-complex) în felul următor:

$$Cu + 2Cl^- \rightleftharpoons (CuCl^-_2)_{interfaţă} + e^-$$

$$(CuCl^-_2)_{interfaţă} \xrightarrow{lent} (CuCl^-_2)_{soluţie}$$ (treaptă determinantă de viteză)

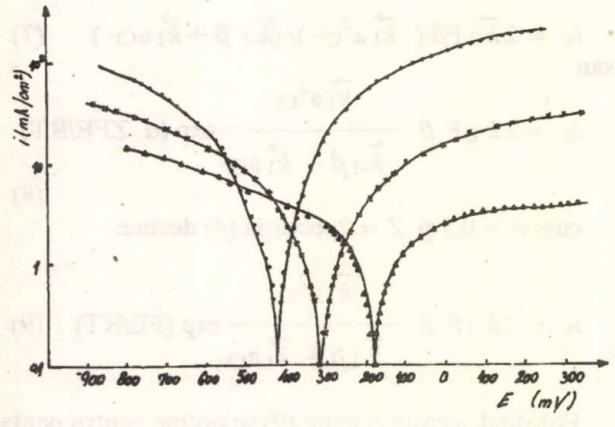


Fig. 5. Curbele de polarizare anodică şi catodică a cuprului în soluţie anhidră de CH_3OH + HCl:
(Δ)Cu + CH_3OH + 0,01 N HCl; (x)Cu + CH_3OH + 0,1 N HCl; (•)Cu + CH_3OH + 1 N HCl.

Treapta determinantă de viteză este reprezentată de transportul prin difuziune al complexului solubil $CuCl^-_2$ de la interfaţă în soluţie. Considerînd că prima treaptă şi anume oxidarea Cu la $CuCl^-$, se află la echilibru, se poate scrie ecuaţia lui Nernst astfel:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(CuCl^-_2)_{interfaţă}}{(Cl^-)^2}$$

de unde se obţine:

$$(CuCl^-_2)_{interfaţă} = (Cl^-)^2 \exp \frac{F(E-E^0)}{RT}$$

Substituind $(CuCl^-_2)_{interfaţă}$ în ecuaţia vitezei determinată de transportul prin difuziune (prima lege a lui Fick):

$$i = \frac{ZFD(CuCl^-_2)_{interfaţă}}{\delta}$$ se obţine:

$$i = \frac{ZFD}{\delta}(Cl^-_2) \exp \frac{F(E-E^0)}{RT}$$

În această ultimă ecuaţie Z reprezintă sarcina speciei care suferă transportul de masă, în acest caz $(CuCl^-_2)_{interfaţă}$; D este coeficientul de difuziune (cm^2/s) pentru $(CuCl^-_2)_{interfaţă}$; δ reprezintăgrosimea stratului de difuziune (cm), iar $(CuCl^-_2)_{interfaţă}$ este mult mai mare decît $(CuCl^-_2)_{soluţie}$ şi este exprimat în moli/cm^3. Deoarece coeficientul de difuziune depinde de temperatură, conform ecuaţiei:

$$D = D_0 \exp \frac{-\Delta H^*_D}{RT}$$

Se poate retranscrie ecuaţia densităţii de curent astfel încît să includă şi energia aparentă de activare $-\Delta H^*_D$ pentru transportul prin difuziune, cînd se obţine:

$$i = \frac{ZFD_0}{\delta}[Cl^-]^2 \exp \frac{-\Delta H^*_D}{RT} \exp \frac{F(E-E^0)}{RT}$$

unde E_0 reprezintă potenţialul - standard redox al

ecuaţiei Nernst, iar E-E_o defineşte supratensiunea η

Dacă se logaritmează această ecuaţie, se obţine:

$$\log i = \log \frac{ZFD_o}{\delta} + 2\log [Cl^-] - \frac{-\Delta H^*_D}{2,3RT} + \frac{F\eta}{2,3RT}$$

Pornind de la ea, se pot obţine următoarele dependenţe funcţionale:

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \eta}\right)_{T,Cl^-} = \frac{F}{2,3RT};$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \log i}\right)_{T,Cl^-} = \frac{2,3RT}{F}$$

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log [Cl^-]}\right)_{T,\eta} = 2,00$$

Tabelul 2

VALORILE PANTELOR TAFEL ANODICE ŞI ALE DENSITĂŢILOR CURENTULUI LIMITĂ DE DIFUZIUNE PENTRU CUPRU IN SOLUŢII METANOLICE ALE ACIDULUI CLORHIDRIC, LA TEMPERATURA DE 25°C.

Nr. crt.	Soluţia	b_a, mV	i_{LD}, mA/cm^2
1	CH_3OH + 1 NHCl	59	50
2	CH_3OH + 0,1 N HCl	62	16
3	CH_3OH + 0,1 N HCl	65	2,4
4	CH_3OH + 0,1 N HCl + 0,5 % H_2O	62	14,3
5	CH_3OH + 0,1 N HCl + 2,5 % H_2O	62	9,5
6	CH_3OH + 0,1 N HCl + 5 % H_2O	59	8,6
7	CH_3OH + 0,1 N HCl + 7,5 % H_2O	59	7,5
8	CH_3OH + 0,1 N HCl + 10 % H_2O	60	6,2
9	CH_3OH + 0,1 N HCl + 15 % H_2O	60	5,8
10	CH_3OH + 0,1 N HCl + 20 % H_2O	60	5,1

Rezultatele experimentale obţinute şi anume pante Tafel anodice de 60 mV şi ordin de reacţie de aproximativ 2 (calculat la potenţialele de - 315; 300 şi - 175, cînd s-au obţinut valorile: Z_{Cl^-} = 1,998; 1,88 şi 1,72) concordă foarte bine cu cele obţinute pe cale teoretică din ecuaţiile de mai sus. Acest fapt permite să se afirme că dizolvarea anodică a cuprului în soluţie anhidră de CH_3OH + HCl are loc cu formarea complexului solubil al ionului cupros $CuCl_2$, iar viteza procesului este controlată de difuziunea acestui produs la interfaţă în soluţie.

Adiţia apei la soluţia anhidră cu CH_3OH + HCl duce la o uşoară scădere a densităţii curentului limită de difuziune. Procesul dizolvării anodice are loc, însă, la fel ca şi în soluţiile anhidre de CH_3OH + HCl. Creşterea concentraţiei acidului clorhidric în soluţiile anhidre CH_3OH + HCl are ca efect creşterea vitezei de coroziune reprezentată de densitatea curentului de coroziune.

Prezenţa acidului clorhidric împiedică formarea filmului pasiv şi accelerează procesul de dizolvare anodică, cu atît mai mult cu cît concentraţia ionilor de clor este mai mare. Aceasta datorită faptului că ionii de halogen participă printr-o adsorbţie competitivă la reacţiile de la interfaţa metal - electrolit pentru formarea de filme chemosorbite ce satisfac afinitatea suprafeţei pentru atomii de oxigen sau moleculele de alcool. Adsorbţia specifică a acestor anioni are ca efect reducerea barierei de energie potenţială necesară tranziţiei din faza metalică în soluţie, deci o accelerare a procesului de dizolvare anodică.

Bibliografie

1. BUKOWIECKI, A., Arch.angew.Wiss.Techn., 23, nr.9, 1957.
2. SCHNEIDER, H. şi STREHLIW, H., Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 69, 1965, p.674.
3. HEITZ, E., Werkst.u.Korr., 21, 1970, p.457.
4. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V., APĂTEANU, L. şi MATEESCU, A., Rev.Roum.Chim., 28, 1983, p.583.
5. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V., şi APĂTEANU, L. Rev.Roum.Chim., 29, 1984, p.833.
6. BRÂNZOI, V., STERNBERG, S. şi APĂTEANU, L., Rev.Roum.Chim., 30, 1985, p.199.
7. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Rev.Roum.Chim., 32, 1987, p.121.
8. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÂNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Electrochim.Acta, 32, 1987, p.349.
9. BRÂNZOI, V., STERNBERG, S. şi APĂTEANU, L., Rev.Roum.Chim., 34, 1989, p.1457.
10. STERNBERG, S., BRÂNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Rev.Roum.Chim., 30, 1985, p.955.
11. STERNBERG, S., şi MATEESCU, A., Rev.Chim. (Bucureşti), 35, nr.6, 1984.
12. DASOYAN, M.A. şi AGUF, I.A., "Sovremenaia Teoria Svintsovogo Acumuliatora", Ed.Energhia, Leningrad, 1975.
13. TURNER, M. şi BOOK, P.A., Coor.Sci., 13, 1973, p.973.
14. COOPER, R.S., J.Electrochem.Soc., 103, 1956, p.307.

Intrat în redacţie:20 II 1990.

MIHAI BELCU
EUGEN PINCOVSCHI

Mecanismul creşterii solubilităţii carbonatului de calciu în soluţii de săruri de amoniu

C.Z.:546.41.264:541.8

Starting from the experimental data got fo far, using the mathematical modelling of the $CaCO_3$-NH_4NO_3-H_2O system, the paper proposes as a virtual mechanism for increasing the $CaCO_3$ solubility in ammonia solutions, the formation of calcium monocarbamate complex ions, as per the global reaction: $CaCO_3 + NH_4^+ \rightleftharpoons CaH_2NCOO^+ + H_2O$

For the direct reaction of the Ca^{2+} *an.*' H_2NCOO^- *ions association, the equilibrium constant*

$$k = \frac{[CaH_2NCOO^+]}{[Ca^{2+}][H_2NCOO^-]} = (9{,}67 \pm 6{,}69).10^8$$

has been determined at a temperature of 20°C.

На основании собственных опытных данных и используя математическое моделирование системы $CaCO_3$ - NH_4NO_3 - H_2O *в работе предлагается как вероятный механизм увеличения растворимости* $CaCO_3$ *в аммиачных средах, образование комплексных ионов монокарбоната кальция по глобальной реакции* $CaCO_3 + NH_4^+ \rightleftharpoons CaH_2NCOO^+ + H_2O$

Для прямой реакции ассоциации ионов Ca^{2+} *и* H_2NCOO^- *было определена значение постоянной равновесия*

$$k = \frac{[CaH_2NCOO^+]}{[Ca^{2+}]\,[H_2NCOO^-]} = (9{,}67 \pm 6{,}69).10^8$$

при температуре 20°Ц

Solubilitatea sporită a carbonatului de calciu în soluţii, conţinînd ionul amoniu, este cunoscută [1]. S-a propus ca mecanism al acestui proces hidroliza ionului NH_4^+ conform reacţiei:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ \qquad (1)$$

protonul pus în libertate intrînd în reacţie cu ionii CO_3^{2-} prin formare de ioni HCO_3^- şi determinînd trecerea în soluţie a unei cantităţi sporite de ioni Ca^{2+} astfel încît produsul de solubilitate să rămînă constant [2,3]. Emschwiller şi Charlot [4], aderînd la această presupunere, arată că o acţiune solubilizantă (deşi în măsură mai mică) poate fi atribuită şi influenţei tăriei ionice a soluţiilor.

În această lucrare se propune un nou mecanism de creştere a solubilităţii $CaCO_3$ în soluţiile amoniacale, bazat pe detalierea chimismului acestor sisteme. Concluziile sînt de interes practic pentru instalaţiile de fabricare a îngrăşămintelor complexe NPK prin atacul nitric al rocilor fosfatice.

Ing. MIHAI BELCU şi prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

1. Modelarea sistemelor $CaCO_3$ - NH_4A - H_2O

Indiferent de natura anionului A, care este introdus în sistemul iniţial ca sare de amoniu dizolvată, la contactarea unor soluţii amoniacale cu $CaCO_3$, odată cu trecerea în faza lichidă a ionilor CO_3^{2-}, în soluţie apar şi celelalte specii chimice caracteristice sistemului NH_3-CO_2-H_2O şi anume ionii HCO_3^- şi H_2NCOO^- (carbamat) şi moleculele H_2CO_3 şi CO_2. Bioxidul de carbon dizolvat fizic tinde, la rîndul său, să ajungă la o stare de echilibru cu faza gazoasă de deasupra soluţiei. Determinant pentru concentraţia ionilor Ca^{2+} în soluţie este *p*H-ul rezultat la atingerea echilibrului, cunoscut fiind faptul că solubilitatea $CaCO_3$ în soluţii apoase variază practic exponenţial cu acest parametru [5] ca urmare a modificării raportului dintre ionii

CO_3^{2-} şi conţinutul de CO_2 total al soluţiei.

Importanţa tehnică a sistemului NH_3-CO_2-H_2O a determinat apariţia, în literatura de specialitate, a numeroase studii referitoare la proprietăţile acestuia, urmărindu-se în special determinarea presiunilor parţiale a componenţilor respectivi deasupra soluţiilor carboamoniacale. Pornind de la datele lui van Krevelen [6], Koubski şi Hladky [7] au elaborat un program de calculator capabil să stabilească pentru sumele de CO_2 şi NH_3 date, atît compoziţia chimică a soluţiei cît şi presiunile de vapori. Extinderea la tării ionice ridicate a valorilor constantelor de echilibru măsurate de van Krevelen numai pînă la $I=2$ este însă pusă sub semnul întrebării de către Othmer [8]. După punerea la punct a metodei de calcul a coeficienţilor de activitate ai lui Pitzer [9] au fost elaborate, practic simultan, modelul lui Beutier şi Renon [10] şi al lui Edwards, Pawlikowski şi colab [11, 12].

Pentru a determina solubilitatea $CaCO_3$ în soluţii de NH_4NO_3 s-au elaborat trei programe diferite de calcul utilizîndu-se modelele matematice preconizate în lucrările [6, 7], [10] şi, respectiv, [11, 12]. Modelele au fost completate cu ecuaţiile de calcul pentru:

a) variaţia produsului de solubilitate a $CaCO_3$ cu temperatura [13].

$$\log K^{a} = -171{,}9065 - 0{,}077993\,T + 2839{,}319/T + \\ +71{,}595 \log T \qquad (2)$$

b) variaţia produsului de solubilitate, cu tăria ionică (I) a soluţiei [14]:

$$pK = pK^{o} - 3.21\,I^{1/2} + 1.073\,I \qquad (3)$$

c) determinarea constantei de asociere a ionilor Ca^{2+} şi NO_3^- cu formarea complexului $CaNO_3^+$ [15]:

$$\ln K_a{}^{m}{}_{CaNO_3^+} = 248/T - 2{,}625 \qquad (4)$$

d, e) constantele de asociere pentru ionii Ca^{2+} cu ionii CO_3^{2-} şi HCO_3^-, cu formarea complecşilor respectivi [16]:

$$\log K^{m}{}_{CaCO_3^+} = 5{,}59 - 713{,}3/T \qquad (5)$$

$$\log K_{CaHCO_3^+} = 0{,}0133\,T - 2{,}95 \qquad (6)$$

Pentru modelul Koubsky - Hladky, concentraţia efectivă a NH_4NO_3 a fost corectată cu coeficienţii de activitate ai soluţiilor respective, preluaţi din [17].

Modelul Beutier, pentru care s-a dispus de date privind solubilitatea mai multor săruri, a fost utilizat şi pentru modelarea solubilităţii $CaCO_3$ în soluţii de $NaNO_3$ în scopul comparării cu datele experimentale.

Programele au fost rulate pe calculator în două variante, şi anume:

a) sistem închis, în care presiunea parţială a CO_2 deasupra soluţiilor corespunde celei date de dizolvarea

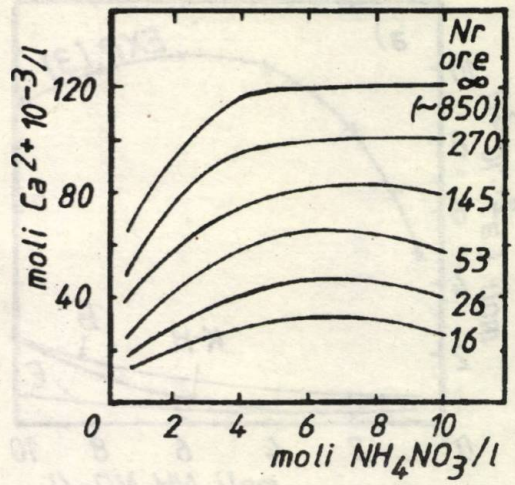


Fig.1. Variaţia concentraţiei calciului provenit din dizolvarea $CaCO_3$ în funcţie de concentraţia NH_4NO_3 la diverşi timpi de contactare.

$CaCO_3$. Acest tip de sistem se apropie mai mult de situaţia din instalaţiile industriale, în care debitele ridicate din soluţii determină ca schimbul cu atmosfera să fie neglijabil.

b) sistem deschis, în care presiunea CO_2 deasupra soluţiilor se stabilizează la valoarea concentraţiei afective a acestui component în atmosferă. Acest sistem de lucru a fost adoptat şi în laborator pentru determinările experimentale.

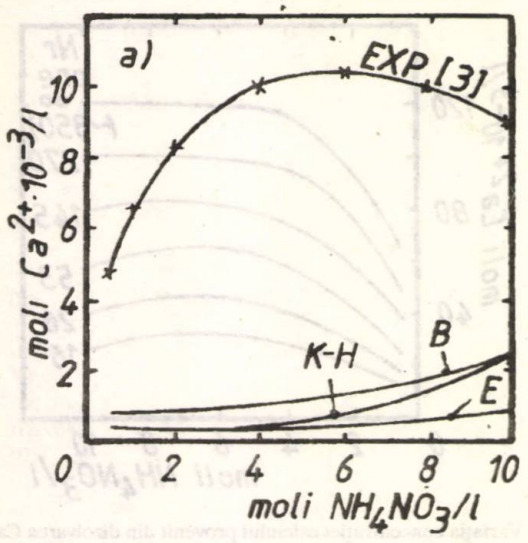
2. Studiul experimental al solubilităţii $CaCO_3$

Au fost preparate soluţii conţinînd $NaNO_3$ cu concentraţiile 0,5; 1; 2; 4; 6; 7,5 M/l, iar pentru NH_4NO_3 solubilitatea sporită a acestuia a permis şi prepararea unor probe cu concentraţia 8 şi 10 M/l pe lîngă cele din gama 0,5 - 6 M/l. În aceste probe s-a introdus $CaCO_3$, iar apoi au fost supuse barbotării cu aer trecut în prealabil printr-un strat de apă în scopul purificării şi saturării cu vapori la temperatura de lucru. Atingerea echilibrului a necesitat o perioadă îndelungată de timp, variaţia concentraţiei ionilor Ca^{2+} în soluţii de NH_4NO_3 fiind reprezentată în graficul din figura 1.

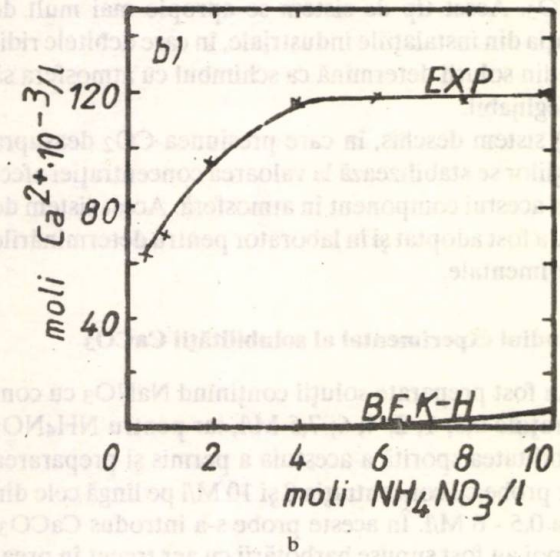
Determinarea concentraţiei ionilor Ca^{2+} în soluţie s-a efectuat prin titrarea unor probe cu soluţie de complexon III în prezenţă de complexonat de magneziu şi negru-eriocrom T ca indicator [18]. După ce s-a constatat atingerea echilibrului, prin menţinerea constată a concentraţiei ionilor Ca^{2+} în timp, a fost determinat şi *p*H-ul soluţiilor.

3. Analiza rezultatelor

În figura 2 este prezentată variaţia concentraţiei ionilor Ca^{2+} în funcţie de molaritatea soluţiilor de NH_4NO_3 conform rezultatelor modelării pe calculator şi a datelor experimentale proprii pentru sistemul deschis şi, respectiv, a celor obţinute de Guyer [3] pentru sistemul închis. Diferenţa dintre datele experimentale şi cele rezultate din modelarea matematică, bazată pe elementele preluate din literatura de specialitate, este



a



b

Fig.2. Solubilitatea $CaCO_3$ în funcţie de concentraţia NH_4NO_3 în soluţie:

a) sistem închis, 25°C; b) sistem deschis, 20°C; EXP-date experimentale; B-model Beutier; E-model Edwards; KH-model Koubsky-Hladky.

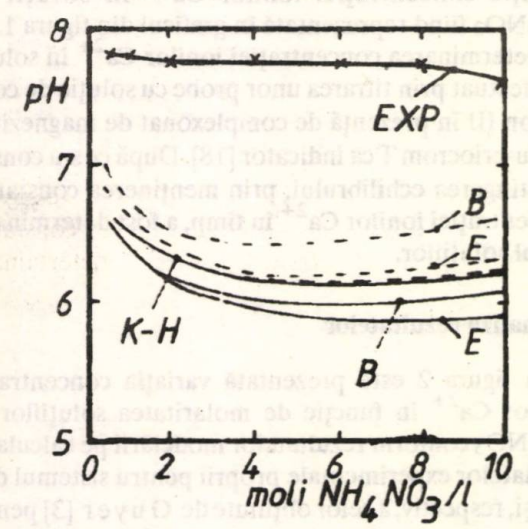


Fig.3. Variaţia pH soluţiilor saturate cu $CaCO_3$ în funcţie de concentraţia NH_4NO_3:

—— sistem închis, 25°C; ------ sistem deschis, 20°C.

mult mai mare decît diferenţele dintre modelele matematice propriu-zise. Comparîndu-se valorile *p*H măsurat direct cu cele rezultate prin modelare (fig.3) diferenţa se amplifică, dat fiind faptul că, în soluţiile apoase, la o creştere a *p*H cu o unitate solubilitatea $CaCO_3$ scade de circa 3,5 ori [5]. Punerea în paralel a celor două categorii de rezultate arată că modelele matematice, deşi au inclus reacţia (1), considerată ca determinantă a creşterii solubilităţii, ţinîndu-se cont şi de creşterea influenţei tăriei ionice şi a complecşilor $CaNO_3^+$, $CaCO_3^o$ şi $CaHCO_3^+$, nu pot prevedea sporul de solubilitate observat în condiţiile experimentale. Pe de altă parte, aceste modele se apropie de solubilitatea $CaCO_3$ în soluţiile de $NaNO_3$ determinată experimental. Rezultă deci că mecanismul creşterii solubilităţii este altul decît cel propus anterior de către autorii citaţi.

4. Teoria carbamatică a solubilizării $CaCO_3$

În continuare, se propune un nou mecanism de creştere a solubilităţii $CaCO_3$ pornind de la observaţia experimentală că în soluţii de $NaNO_3$, cantităţi minime de ioni NH_4^+ duc la o creştere importantă a concentraţiei ionilor Ca^{2+} (fig.4), creştere care nu poate fi explicată decît printr-o influenţă directă. Se cunoaşte tendiţa ionilor Ca^{2+} de a forma, cu diverşi anioni, specii complexe solubile în apă. Astfel, în afară de complecşii prezentaţi anterior drept componenţi ai modelelor matematice, în literatură se prezintă valori determinate experimental pentru complecşii $CaSO_4^o$, $CaOH^+$, CaF^+, $CaB(OH)_4^+$ $CaH_2PO_4^+$, $CaHPO_4^+$ [19]. Se poate deci propune şi existenţa reacţiei:

$$Ca^{2+} + H_2HCOO^- \qquad CaH_2NCOO^+ \qquad (7)$$

Pornind de la relaţia constantei de echilibru:

$$K_a CaH_2NCOO^- = \frac{[CaH_2NCOO^+]}{[Ca^{2+}]\,[H_2NCOO^-]} \qquad (8)$$

şi considerînd:

$$[CaH_2NCOO^+] = [Ca^{2+}]_T - [Ca^{2+}]_s \qquad (9)$$

$$[H_2NCOO^-] = q\{[NH_4^+]_T - [Ca^{2+}]_T + [Ca^{2+}]_s\} \qquad (10)$$

$$[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_s - [CaCO_3^o] - [CaHCO_3^+] - [CaNO_3^+] = s\,.\,[Ca^{2+}]_s \qquad (11)$$

unde: $[Ca^{2+}]_s$ este concentraţia ionilor Ca^{2+} în soluţie de $NaNO_3$ fără adaos de ioni NH_4^+;

$[Ca^{2+}]_T$ — concentraţia ionilor Ca^{2+} în soluţia cu adaosuri s-au reprezentat grafic datele experimentate în sistemul de coordonate (fig. 5)

$$\lg\{[NH_4^+]_T - [Ca^{2+}]_T + [Ca^{2+}]_s\} - \lg\{[Ca^{2+}]_T/[Ca^{2+}]_s - 1\}$$

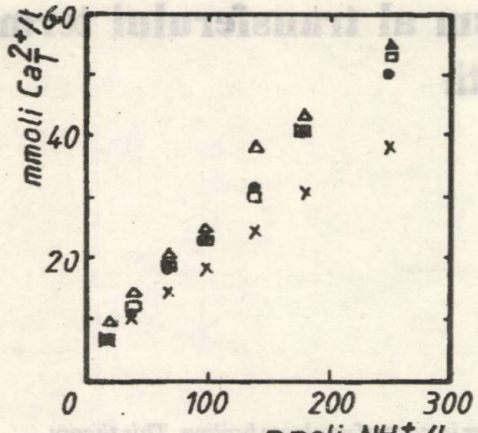


Fig.4. Variaţia solubilităţii $CaCO_3$ în soluţii de $NaNO_3$ în funcţie de conţinutul de ioni NH_4^+ adăugaţi.

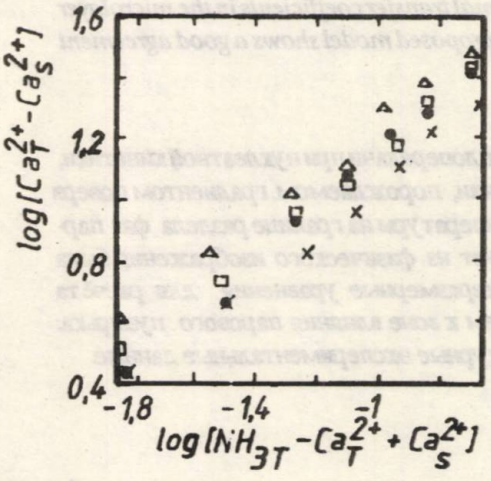


Fig.5. Reprezentarea datelor experimentale din sistemul $NaNO_3$-$CaCO_3$-NH_4^+-H_2O în coordonate transformate logaritmice.

aduce modificări importante datorită rolului de tampon al $NaNO_3$ aflat în concentraţie mult mai mare. Corectitudinea ipotezei propuse este confirmată de aşezarea punctelor experimentale pe o dreaptă, avînd panta aproximativ egală cu unitatea în aceste coordonate. Alte confirmări au fost obţinute prin spectre UV dovedind apariţia ionului complex şi cu ajutorul analizelor chimice, al schimbărilor de ioni şi al sistemelor conţinînd amine organice [20].

5. Estimarea gradului de solubilizare a $CaCO_3$ în soluţii amoniacale.

Prelucrarea datelor cu ajutorul programelor de calculator prezentate anterior a permis calcularea valorilor constantei de echilibru a reacţiei de asociere ducînd la formarea ionului complex CaH_2NCOO^+. Valorile obţinute se prezintă în tabelul 1. Trebuie menţionat că valorile solubilităţii indicate în această lucrare, obţinute după timpi de contactare cu soluţiile amoniacale de ordinul sutelor de ore, sînt mult mai apropiate de cele din instalaţiile industriale de conversie a azotatului de calciu, unde din reacţii se obţin soluţii suprasaturate cu ioni de calciu. Valorile din literatură

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU PENTRU REACŢIA DE FORMARE A COMPLEXULUI CAH_2NCOO^+, $mol^{-1}.l$

Nr. crt.	Algoritmul de calcul	Nr. probe	Mediul	Valoarea constante.
1	Edwards	7	NH_4NO_3	$(30,2 \pm 13,1)\times10^8$
2	Koubsky--Hladky	7	NH_4NO_3	$(0,812 \pm 0,149)\times10^8$
3	Beutier	7	NH_4NO_3	$(4,86 \pm 1,3)\times10^8$
4	Beutier	7	$NaNO_3$ 0,5 M	$(3,67 \pm 0,305)\times10^8$
5	Beutier	7	$NaNO_3$ 1 M	$(11,6 \pm 0,469)\times10^8$
6	Beutier	7	$NaNO_3$ 4 M	$(11,7 \pm 1,92)\times10^8$
7	Beutier	7	$NaNO_3$ 7,5 M	$(4,82 \pm 1,06)\times10^8$
	Media			$(9,67 \pm 6,69)\times10^8$

prezentate anterior sînt puse sub semnul întrebării datorită timpilor de contactare relativi reduşi: G u y e r [3] - timp de contactare 12 - 16 h sau, S e i t m a k s i m o v a şi colab [21] - timp de contactare 4 h.

6. Concluzii

Contrar afirmaţiilor anterioare, creşterea solubilităţii $CaCO_3$ în soluţiile amoniacale este determinată de o acţiune chimică directă, calciul dizolvat suplimentar în soluţie aflîndu-se sub forma ionului complex CaH_2NCOO^+. S-a determinat valoarea numerică pentru constanta de echilibru a reacţiei de formare a complexului la 20°C ca fiind egală cu $(9,67\pm6,69)\times10^8$.

Pe baza acestor valori este posibilă aprecierea sporului de solubilitate a $CaCO_3$ în soluţii conţinînd pînă la 4M/l amoniac total.

Bibliografie

1. DEDEK, J., "Le carbonate de chaux", Librairie Universitaire Louvain, 1966.
2. WARYNSKI, T. şi KUROPATWINSKA, S., J.Chim.Phys., 14, 1916, p.328.
3. GUYER, A. şi SCHUTZE, H., Helv.Chim.Acta, 16, nr.4, 1933, p.904.
4. EMSCHWILLER, G. şi CHARLOT, G., Bull.Soc.Chim.France VI, 9, 1939, p.1088.
5. ROQUES, H., Ann.Speleol., 19, nr.2, 1964, p.255.
6. van KREVELEN, D.W. şi HOFTIJZER, P.J., Recueil Trav.Chim.Pays- Bas, 68, nr.3, 1949, p.191.
7. KOUBSKY, P. şi HLADKY, V., Int.Chem.Eng. 16, nr.3, 1976, p.392.
8. OTHMER, D.F. şi FRÖHLICH, G.J., Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., 3, nr.3, 1964, p.270.
9. PITZER, K.S. şi MAYORGA, G., J.Phys.Chem., 77, nr.19, 1973, p.2300.
10. BEUTIER, R. şi RENON, H., Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., 17, nr.3, 1978, p.220.
11. EDWARDS, T.J., NEWMAN, J. şi PRAUSNITZ, J.M., Am.Inst.Chem.Eng.J., 26, nr.6, 1978, p.966.
12. PAWLIKOWSKI, E.M., NEWMAN, J. şi PRAUSNITZ, J.M., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 21, nr.4, 1982, p.764.
13. PLUMMER, L.N. şi BUSENBERG, E., Geochim.Cosmochim.Acta, 46, 1982, p.1011.
14. ODDO, J.E., J.Petrol.Tech., 34, nr.7, 1982, p.1583.
15. HESTER, R.E. şi PLANE.R.A., J.Chem.Phys., 40, nr.2, 1964, p.411.
16. JACOBSON, R.L. şi LANGMUIR, D., Geochim.Cosmochim.Acta, 38, nr.2, 1974, p.301.
17. ROBINSON, R.A. şi STOKES, R.H., "Electrolyte Solutions", Butterworth's Sci.Publ., Londra, 1955, p.480.
18. LITEANU, C. şi HOPÂRTEAN, E., "Chimie analitică cantitativă- volumetria" ediţia VI, Ed.Didactică - Bucureşti, 1972, p.591.
19. MILLERO, F.J. şi SCHREIBER, D.R., Am.J.Sci., 282, 1982, p.1508.
20. BELCU, M. şi MEGHEA, A., Rev.Chimie (Bucureşti), în curs de publicare.
21. SEITMAKSIMOVA, G.M., SUKMANOV, V.E. şi DMITREVSKII, V.A., Zh.Prikl.Khim, 62, nr.3, 1989, p.694.

Intrat în redacţie:22 III 1990.

GHEORGHE SOARE

Un nou mecanism al transferului termic la fierberea nucleată

C.Z.:66.015.24

This paper proposes a new mechanism of thermal transfer in case of nucleate boiling. This theory considers the microlayer as being in a state of complex movement generated by the surface tension gradient determined by the temperature gradient at the vapour-liquid interface. The mathematical model based on the physical representation was analytically solved, thus obtaining the non-dimensional equation for the calculation of the thermal transfer coefficients in the microlayer area and in the influence area of the vapour bubble. The proposed model shows a good agreement between experimental and literature data.

В настоящей работе предлагается новый механизм теплопередачи при нуклеатной кинетики, котерый расматривает микрослой в сложном движении, порождаемом градиентом поверхностой температуры, определяемом градиентом температуры на границе раздела фаз пар-жидкость. Математическая модель которая следует из физического изображения была рашена аналитически, причём были получениы безразмерные уравнения для расчёта коэффициентов теплопередачи из зоны с микрослоем к зоне влияния парового пузырька. Предложенная модель хорошо коррелирует литуратурные экспериментальные данные.

În literatură sînt prezentate multe mecanisme ale transferului termic la fierberea nucleată, care încearcă, şi reuşesc în parte, să explice fenomenul complex al fierberii.

Majoritatea autorilor neglijează forţele de tensiune superficială de la interfaţa vapori-lichid şi consideră circulaţia lichidului datorată doar fenomenelor de creştere şi de desprindere a bulei de vapori de pe suprafaţa caldă (fig.1).

Ruckenstein (1966) a analizat teoretic fierberea, luînd în consideraţie şi forţele de tensiune superficială, ce acţionează la interfaţa vapori-lichid, dar în cazul fluxurilor termice mari.

Moore şi Mesler (1961), Cooper şi Lloyd (1969), Cooper (1969), Zijl şi Moalem-Maron (1978) au demonstrat, experimental şi teoretic, importanţa microstratului în transferul termic la fierbere, dar consideră că microstratul, fiind foarte subţire, se găseşte în repaus şi că acesta contribuie la creşterea bulei prin evaporarea lichidului supraîncălzit pe care îl conţine.

Smigelschi şi Soare (1984) au analizat teoretic fierberea nucleată şi au produs un mecanism pentru transferul termic în zona cu microstrat, care ia în considerare rolul important pe care îl au forţele superficiale de pe interfaţa vapori-lichid a microstratului.

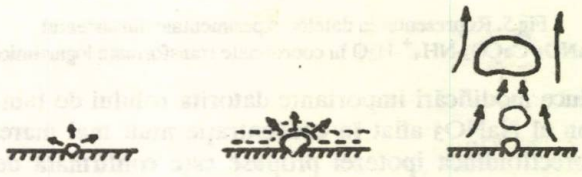


Fig.1. Curgere indusă de creşterea şi desprinderea bulei de vapori.

Microstratul se deplasează sub acţiunea forţelor de tensiune superficială. Soare (1987) a dezvoltat acest model şi l-a extins şi în zona de influenţă a bulei de vapori, considerînd că zona de influenţă este regiunea în care viteza lichidului scade pînă la 1% din valoarea pe care o are la ieşirea din microstrat (fig.2).

În această lucrare modelul matematic este dezvoltat şi perfecţionat, considerîndu-se că aria zonei de influenţă scade cu creşterea densităţii centrilor activi de nucleaţie.

I. Modelul fizic.

Creşterea bulei pe suprafaţa caldă are loc într-un strat de lichid supraîncălzit în care gradientul de tem-

Dr. ing. GHEORGHE SOARE, Institutul Politehnic Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

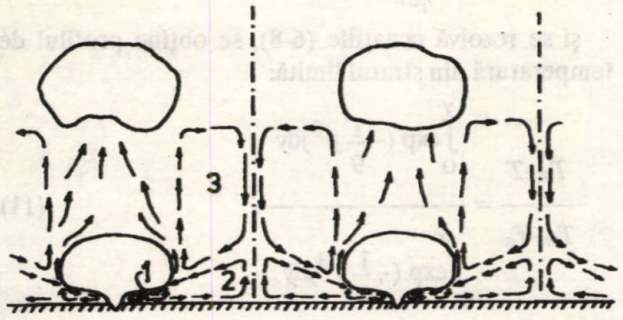


Fig.2. Modelul fizic.

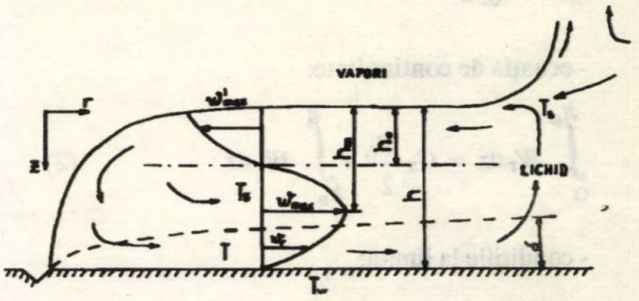


Fig.3. Profilul vitezei lichidului în microstrat.

peratură are o valoare mare. Microstratul care se formează la baza bulei conţine lichid supraîncălzit. Acest lichid se evaporă la interfaţa vapori-lichid, contribuind la creşterea bulei pe centrul activ de nucleaţie. Prin vaporizare lichidul se răceşte. Apare în acest mod un gradient de temperatură. Acesta este întreţinut natural printr-un transport de fluid supraîncălzit adus la interfaţă de la suprafaţa solidă, caldă, prin diferenţă de densitate şi continuitate.

Existenţa gradientului de temperatură la interfaţa vapori-lichid a microstratului generează un gradient de tensiune superficială care pune lichidul în mişcare, aşa cum se arată în figurile 2 şi 3.

Lichidul curge de la temperatură mare la temperatură mică. O parte din acest lichid se evaporă la interfaţă iar restul îşi schimbă sensul de curgere şi se deplasează în lungul suprafeţei calde supraîncălzindu-se din nou. La ieşirea din zona cu microstrat o parte din lichid se ridică la interfaţă datorită continuităţii (în zona de influenţă viteza este descrescătoare datorită frecărilor) şi formează o celulă rotitoare în microstrat. Cealaltă parte îşi continuă drumul în zona de influenţă, supraîncălzindu-se.

În zona cu microstrat lichidul curge cu o viteză uniformă datorită gradientului de tensiune superficială.

În zona de influenţă lichidul curge cu o viteză decelerată datorită frecărilor şi cînd ajunge la o valoare suficient de mică, astfel încît forţele ascensionale să fie preponderente, lichidul supraîncălzit de lîngă suprafaţa caldă se ridică în masa de lichid şi se întoarce spre baza bulei. Se formează, în acest mod, cea de-a doua celulă rotitoare în zona de influenţă a bulei.

Cea de-a treia celulă rotitoare, indicată în figura 2, se dezvoltă datorită antrenării lichidului de bulele care se desprind şi care se deplasează ascendent prin masa de lichid.

Aceste trei celule rotitoare se autoorganizează şi aduc lichidul supraîncălzit la interfaţa microstratului unde se vaporizează.

II. Experienţa.

Pentru evidenţierea circulaţiei lichidului din imediata apropiere a bulei, s-a construit o instalaţie experimentală în care suprafaţa de fierbere este circulară şi are diametrul de 1,5 mm. Pe această suprafaţă s-a observat că se formează un singur centru activ de nucleaţie şi deci curgerea lichidului din jurul centrului de nucleaţie nu este perturbată de prezenţa unui alt centru vecin.

Lichidul folosit a fost apa iar presiunea de lucru 1 atm.

Circulaţia lichidului a fost evidenţiată cu ajutorul unor particule trasoare foarte fine, a căror mişcare a fost observată vizual cu o lupă optică ce măreşte de 10 ori. S-a putut, astfel, urmări foarte uşor prezenţa celulelor rotitoare *2* şi *3*. Celula rotitoare 1 nu a putut fi observată experimental, existenţa ei în zona cu microstrat este rezultatul mişcării decelerate a lichidului în zona de influenţă.

III. Modelul matematic.

Pe baza acestui model fizic se formulează modelul matematic al transferului termic la fierberea nucleată, în următoarele ipoteze simplificatoare:

1) procesul este staţionar;

2) în zona cu microstrat, viteza este independentă de rază;

3) microstratul are grosime constantă;

4) componenta vitezei după direcţia normală la suprafaţa caldă se neglijează;

5) gradientul tensiunii superficiale este constant;

6) viteza de evaporare a lichidului la interfaţa microstratului este constantă;

7) lichidul se răceşte la interfaţa vapori-lichid, prin evaporare, pînă la temperatura de saturaţie;

8) creşterea în timp a zonei uscate din jurul centrului activ de nucleaţie se neglijează;

9) parametrii fizici ai lichidului sînt constanţi, cu excepţia tensiunii superficiale care este o funcţie liniară de temperatură;

10) raza zonei cu microstrat este egală cu raza bulei de vapori, pentru care este valabilă ecuaţia Fritz.

1. Profilul vitezei lichidului în zona cu microstrat

Curgerea lichidului în microstrat este descrisă de:

- ecuaţia de mişcare:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 W_r}{\partial z^2} \qquad (1)$$

- ecuaţia de continuitate:

$$\int_0^{h_o} W_r \, dz = G_v \frac{R_o}{2} + \int_{h_o}^{h} W_r \, dz \qquad (2)$$

- condiţiile la limită:

$$z = h; \quad W_r = 0 \qquad (3)$$

$$z = 0; \quad \eta \frac{\partial W_r}{\partial z} = \frac{\partial \sigma}{\partial r} \equiv \text{grad}\,\sigma \qquad (4)$$

Ecuaţia (2) exprimă egalitatea dintre debitul total de lichid transportat în partea superioară a microstratului de către forţele de tensiune superficială şi debitul total evaporat la care se adaugă debitul de lichid refulat de la baza bulei. Limita de integrare h_o din ecuaţia (2), este punctul unde are loc schimbarea sensului curgerii lichidului (la $z=h_o$, $w_r=0$).

Pentru obţinerea profilului de viteză se rezolvă analitic sistemul de ecuaţii (1-4), considerînd gradientul de tensiune constant, şi se obţine:

$$W_r = \frac{1}{\eta}(h-z)\,\text{grad}\,\sigma - \frac{1}{2\eta}(h^2 - z^2)\frac{\partial p}{\partial r} \qquad (5)$$

În figura 3 se reprezintă grafic profilul vitezei lichidului din microstrat dat de ecuaţia (5). Din ecuaţiile (2) şi (5) se poate obţine expresia gradientului de presiune.

2. Transferul termic în microstrat

În ipotezele simplificatoare de mai sus, ecuaţia Fourier - Kirchhoff pentru microstrat devine:

$$W_r \frac{\partial T}{\partial r} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \qquad (6)$$

cu condiţiile la limită:

$$z = h, \quad T = T_w \qquad (7)$$

$$h_o < z \le h - \delta, \quad T = T_s \qquad (8)$$

Se consideră că pe suprafaţa caldă se formează un strat limită termic în care este concentrată întreaga rezistenţă opusă transferului termic. În interiorul stratului limită termic profilul de viteză este aproximat de primul termen al ecuaţiei (5) considerat preponderent:

$$W_r = \frac{1}{\eta}(h-z)\,\text{grad}\,\sigma \qquad (9)$$

Dacă se notează:

$$y = (z-h)\left(\frac{\text{grad}\,\sigma}{\eta a r}\right)^{1/3} \qquad (10)$$

şi se rezolvă ecuaţiile (6-8), se obţine profilul de temperatură din stratul limită:

$$\frac{T_w - T}{T_w - T_s} = \frac{\int_0^y \exp\left(-\frac{1}{9}y^3\right)dy}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{1}{9}y^3\right)dy} \qquad (11)$$

Pentru fluxul termic q, se obţine din (11):

$$q = \frac{\lambda(T_w - T_s)\left(\frac{\text{grad}\,\sigma}{\eta a r}\right)^{1/3}}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{1}{9}y^3\right)dy} \qquad (12)$$

Din ecuaţia (12) rezultă expresia coeficientului local de transfer termic din microstrat:

$$\alpha_{r,m} = 0{,}538\,\lambda\left(\frac{\text{grad}\,\sigma}{\eta a r}\right)^{1/3} \qquad (13)$$

Valoarea medie α_m a coeficientului de transfer termic se obţine prin mediere pe toată raza R_o a zonei cu microstrat.

$$\alpha_m = \alpha_{r,m} = 0{,}807\,\frac{\lambda}{R_o}\left(\frac{R_o^2\,\text{grad}\,\sigma}{\eta a}\right)^{1/3} \qquad (14)$$

În formă adimensională ecuaţia (14) devine:

$$Nu_m = 0{,}807\,Ma^{1/3} \qquad (15)$$

în care:

$Ma = \frac{R_o^2\,\text{grad}\,\sigma}{\eta a}$ este numărul Marangoni;

iar:

$Nu_m = \frac{\alpha_m R_o}{\lambda}$ este numărul Nusselt pentru microstrat.

3. Curgerea lichidului şi transferul termic în zona de influenţă a bulei de vapori

În zona de influenţă lichidul curge datorită forţelor inerţiale, însă acţiunea forţelor de frecare face ca lichidul să curgă cu o viteză decelerată şi este o funcţie de r şi z.

Soluţionarea analitică a sistemului ce include ecuaţia Navier - Stokes şi ecuaţia Fourier - Kirchhoff este dificilă. Pentru a ocoli această dificultate se propune următorul profil de viteză:

$$r.\, W_r = R_o W_{Ro} \qquad (16)$$

în care W_{Ro} este dat de relaţia (9).

Prin urmare, ecuaţia (16) devine:

$$W_r = \frac{R_o}{r} \cdot \frac{h-z}{\eta} \operatorname{grad} \sigma \qquad (17)$$

Soluţionînd ecuaţiile (6-8,17) se obţine, în mod analog, profilul de temperatură şi expresia coeficientului local de transfer termic din zona de influenţă:

$$\alpha_{r,i} = 0{,}538\,\lambda \left(\frac{R_o^2 \operatorname{grad} \sigma}{\eta a r^2}\right)^{1/3} \qquad (18)$$

Constanta 0,538 este aceeaşi pentru ambele zone ca o necesitate a egalităţii celor doi coeficienţi de transfer termic, $\alpha_{r,m}$ şi $\alpha_{r,i}$ la $r=R_o$. Valoarea medie α_i a coeficientului de transfer termic $\alpha_{r,i}$ este:

$$\alpha_i = \bar{\alpha}_{r,i} = \frac{1}{R_i} \int_{R_o}^{R_i} \alpha_{r,i}\, dr =$$

$$= 1{,}614 \frac{\left(\frac{R_i}{R_o}\right)^{1/3} - 1}{\left(\frac{R_i}{R_o}\right) - 1} \cdot \frac{\lambda}{R_o} \operatorname{Ma}^{1/3} \qquad (19)$$

În formă adimensională ecuaţia devine:

$$Nu_i = 1{,}614 \frac{\left(\frac{R_i}{R_o}\right)^{1/3} - 1}{\left(\frac{R_i}{R_o}\right) - 1} \cdot \operatorname{Ma}^{1/3} \qquad (20)$$

în care:

$Nu_i = \frac{\alpha_m R_o}{\lambda}$ este numărul Nusselt pentru zona de influenţă.

Raza R_i a zonei de influenţă a bulei de vapori depinde de numărul centrilor activi de nucleaţie. Dacă se consideră centrii de nucleaţie distribuiţi uniform pe suprafaţa de fierbere, în condiţiile unui aranjament împachetat, raza zonei de influenţă poate fi calculată, după Chi-Yen Han şi Peter Griffith (1965), cu relaţia:

$$R_i = \frac{1}{\bar{N} 2\sqrt{3}} \qquad (21)$$

Pentru a se calcula valoarea medie a coeficientului parţial de transfer termic trebuie să se ţină seama de ponderea fiecărei zone în suprafaţa totală de transfer.

Deci:

$$\alpha = \alpha_m x_m + \alpha_i x_i \qquad (22)$$

în care:

$$x_m = \bar{N} \pi R_o^2 \qquad (23)$$

$$x_i = 1 - x_m \qquad (24)$$

sînt fracţiile de suprafaţă ale celor două zone.

IV. Comparaţie cu experienţa.

Modelul propus a fost comparat cu datele experimentale ale lui Kurihara şi Myers (1960), care au măsurat experimental coeficientul de transfer termic şi numărul de centri activi funcţie de supraîncălzirea lichidului la fierberea apei pe o suprafaţă orizontală de cupru.

Raza R_o a zonei cu microstrat se calculează cu ecuaţia lui Fritz:

$$R_o = 0{,}01045\,\theta \left(\frac{\sigma}{g(\rho_l - \rho_v)}\right)^{1/2} \qquad (25)$$

Constantele fizice au fost luate la temperatura medie $T_m = 1/2\,(T_w + T_s)$. Valoarea gradientului tensiunii superficiale s-a calculat cu relaţia:

$$\operatorname{grad} \sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = \beta \frac{T_{sup} - T_s}{R_o} \qquad (26)$$

Temperatura de supraîncălzire a lichidului, cu care este alimentată interfaţa vapori-lichid a microstratului, s-a calculat, considerînd că celulele rotitoare *1* şi *2* aduc acelaşi debit de lichid ca şi celula *3*. Dintr-un bilanţ termic, rezultă: $T_{sup} = 1/2\,(T_w + T_s)$.

S-a presupus, de asemenea, că celulele *1* şi *2* aduc lichid cu temperatura T_w, iar celula *3* aduce lichid cu temperatura T_s.

Comparaţia modelului cu datele experimentale este prezentată în figura 4 şi se observă că există o bună concordanţă între teoria propusă şi experienţele lui Kurihava şi Myers (1960), abaterile fiind cuprinse între -8 şi -19 procente.

V. Concluzii.

În lucrare se propune un nou mecanism al transferului termic la fierberea nucleată, care ia în consideraţie gradientul tensiunii superficiale de la interfaţa vapori-lichid a microstratului. Modelul descrie mai clar şi mai complet modul în care lichidul supraîncălzit este adus la interfaţă, unde se evaporă.

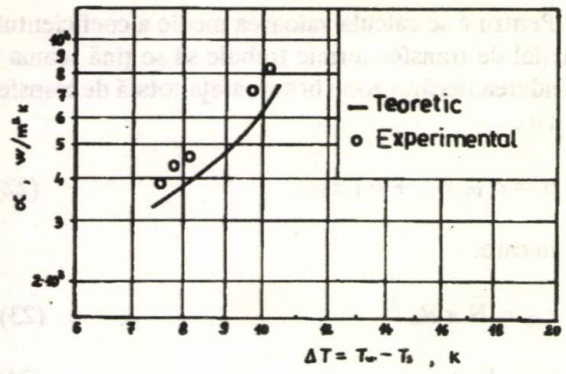


Fig.4. Verificarea modelului propus cu datele experimentale obţinute de Kurihava şi Myers (1960).

Utilizarea modelului în calcule de dimensionare presupune cunoaşterea din date experimentale a numărului de centri activi de nucleaţie.

Modelul matematic a fost soluţionat analitic şi s-au obţinut relaţiile de calcul al coeficientului de transfer termic la fierberea nucleată.

Conform modelului propus în această lucrare, se obţine dependenţa:

$$\alpha \sim \eta^{-1/3} \qquad (27)$$

Valoarea -1/3 a exponentului viscozităţii este foarte apropiată de valorile indicate în literatură.

Din ecuaţiile (13) şi (18) rezultă scăderea coeficientului de transfer cu creşterea distanţei de la centrul de nucleaţie. Aceasta conduce la creşterea temperaturii T_w a peretelui. La aceeaşi concluzie ajunge şi Cooper şi Lloyd (1966), Moore şi Mesler (1961) şi Beer, Burow şi Best (1977). Modelele din literatură nu pot explica acest fenomen.

Modelul este în bună concordanţă cu datele experimentale ale lui Kurihava şi Myers (1960).

Notaţii

a - difuzivitate termică;
h - grosimea microstratului;
p - presiune;
r - rază curentă;
x - fracţie de suprafaţă;
y - mărime dată de relaţia 10;
w_r - viteză radială;
z - coordonată spaţială curentă;
G_v - debit de vapori pe unitatea de arie;
Ma - numărul Marangoni;
N - numărul centrilor activi pe unitatea de arie;
Nu - numărul Nusselt;
R_o - raza de desprindere a bulei de vapori;
R_i - raza zonei de influenţă;
T - temperatură;
T_s - temperatura de fierbere;
T_{sup} - temperatura de supraîncălzire;
T_w - temperatura peretelui;
α_r - coeficientul local de transfer termic;
β - coeficientul de temperatură al tensiunii superficiale;
δ - grosimea stratului limită termic;
η - viscozitate dinamică;
λ - conductivitate termică;
q - flux termic unitar;
ρ - densitate;
θ - unghiul de contact;

Indici

i - influenţă;
l - lichid;
m - microstrat;
r - radial;
s - saturaţie;
sup - supraîncălzire;
v -vapori;
w - perete.

Bibliografie

1. BEER,H., BUROW,P. şi BEST,R., "Heat transfer in boiling", cap.2, edit.E.Hahne, U.Grigull, Ac.Press, 1977.
2. COOPER,M.G., Int.J. Heat Mass Transfer, nr.12, 1969, p.915.
3. COOPER,M.G. şi LLOYD,A.J.P., Int.J. Heat Mass Transfer, nr.12, 1969, p.895.
4. HAN,C.Y. şi GRIFFITH,P., Int.J.Heat Mass Transfer, nr.8, 1965, p.905.
5. KURIHAVA,H.M. şi MYERS,J.E., A.I.CH.E.J., nr.6, 1960, p.83.
6. MOORE,F.D. şi MESLER,R.B., Trans. Am. Int. Chem. Eng., nr.7, 1961, p.620.
7. RUCKENSTEIN,E., Int. J. Heat Mass Transfer, nr.9, 1966, p.229.
8. SMIGELSCHI,O. şi SOARE,G., Rev.Chim. (Bucureşti), nr.9, 1984, p.790.
9. SOARE,G., Teză de doctorat, Inst. Pol. Bucureşti, 1987.
10. ZIJL,W. şi MOALEM-MARON,D., Chem. Eng. Sci., nr.33, 1969, p.1331.

Intrat în redacţie: 6. IV. 1990.

SEPTIMIU NICOLA
GHEORGHE DAMIAN
GHEORGHE IVĂNUŞ

Model matematic pentru stratul fluidizat neizoterm

C.Z.:66.096.5:681.5.015

Considering that the operation in isothermal regime of the continuous fluidized bed reactor is difficult to be accomplished in practice, a non-isothermal mathematical model for the simulation of this system is proposed. The physical model is analogous to that presented by Werther 4 which supposed a transfer mechanism based on the film (boundary layer) theory. To the equations of the mathematical model proposed by the author another set of equations corresponding to the energetic balance for each phase of the physical model is attached. The proposed model qualitatively agrees with the process and has quantitative performances. At the same time, the model has the advantage of application possibilities, representing a development of the isothermal model where the parameters are established by empirical relations involving accesible variables.

Имея в виду факт, что управление реактором непрерывного дейсвия, с псев. ожиженном слоем, в изотермическом режиме практически трудно осуществимо пр длагается не изотермическая метематическая модель для симулирования подобных систе . Физическая модель аналогична модели, предложенной Вертером [4], *которая предпола ает механизм переноса, основаный на теории плёнки (пографичного слоя). Уравнения м ематической модели предложенной этим автором были дополнены набором уравнен й соове твет ствующих энергетическому балансу для каждой из фаз физической мо ели. Можно считать что предложенная модель качественно соответствует процессу а в отношении количественом представляет новое достижение. В то же время эта мо ель обладает преимушеством восможности применения, т.к. она является развитием изотермической модели, в которой значения пераметров оцениваются в приближении при помощи эмпирических отномений, включающих легко доступные величины.*

Pînă în prezent, în literatura de specialitate au fost publicate o serie de modele(fizice şi matematice) care diferă între ele în funcţie de premizele în baza cărora au fost concepute.

Diferenţele majore între modele sînt datorate, în speţă, concepţiei privind hidrodinamica stratului fluidizat cu implicaţii asupra fenomenelor de transfer(de masă şi energie). În acest sens, este suficientă menţionarea diametrului bulei, parametru al oricărui model matematic, a cărui valoare este controlată de ipotezele privind mişcarea(şi repartiţia) fluidului în strat.

O largă aplicabilitate în activitatea de proiectare a reactoarelor chimice în strat fluidizat o au modelele izoterme, datorită faptului că ecuaţiile matematice care descriu fenomenul se rezumă doar la bilanţul de materiale şi sînt relativ uşor de manipulat.

Din această categorie pot fi amintite:
-Modelul D a v i d s o n şi H a r r i s o n [1]
-Modelul K u n i i şi L e v e n s p i e l [2]
-Modelul K a t o şi W e n [3]
-Modelul W e r t h e r [4]

Efectuarea unor analize critice ale performanţelor

Ing. SEPTIMIU NICOLA, ing. GHEORGHE DAMIAN, şi dr. ing.GHOERGHE IVĂNUŞ, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică - Bucureşti.

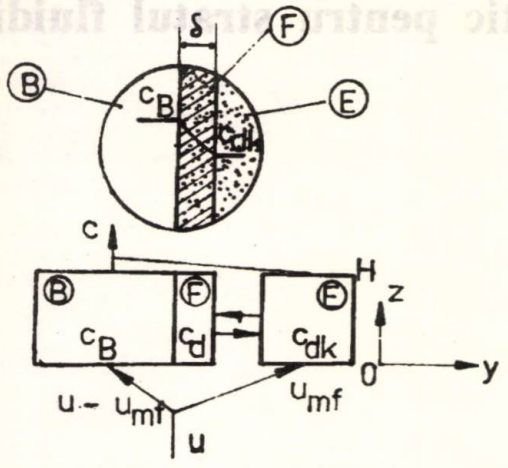


Fig.1. Modelul fizic al stratului fluidizat.

acestora a scos în evidenţă faptul că ultimul dintre acestea (modelul Werther) s-a aliniat foarte bine la datele experimentale publicate în literatura de specialitate pentru o serie de sisteme de reacţie.

Totodată, faptul că acest model necesită cunoaşterea unui număr restrîns de parametri de intrare, îl face extrem de comod pentru a fi utilizat în modelarea/simularea comportării stratului fluidizat.

Modelul Werther modificat(MW-NI)

Toate modelele amintite au ca ipoteză de bază comportarea izotermă a sistemului. Totuşi, în reactoarele industriale, menţinerea temperaturii la o valoare constantă este un deziderat greu de realizat practic, chiar în cazul utilizării unor sisteme de preluare a căldurii amplasate chiar în stratul fluidizat; ca urmare, ipoteza sistemului de reacţie în regim izoterm este discutabilă.

Modelul propus în continuare presupune un mecanism de transfer de substanţă şi de căldură, bazat pe teoria filmului (stratului limită). Modelul fizic este analog modelului Werther şi evidenţiază următoarea structură a stratului fluidizat(fig.1):

- faza de bule(*B*) -conţine cea mai mare parte a gazului;
- faza de emulsie(*E*) -care conţine cea mai mare parte a solidului şi înconjoară fiecare bulă;
- filmul care înconjoară faza de bule(*F*).

Ipotezele de bază ale modelului sînt:

1) circulaţia fazei de bule în strat este de tip piston;

2) dispersia axială a gazului în faza de emulsie este neglijabilă;

3) aria suprafeţei la interfaţă şi coeficienţii de transfer(de masă şi energie) sînt independenţi faţă de distanţa de la distribuitor, cît şi faţă de depărtarea de axul aparatului;

4) mecanismul de transfer este descris prin teoria filmului, iar mărimile caracteristice ale fenomenului sînt mediate pe întreg stratul;

5) concentraţia în faza de emulsie este constantă(C_{dk}).

În baza acestei structuri a stratului cît şi a ipotezelor enumerate se deduc următoarele ecuaţii de bilanţ de materiale şi de energie, cu condiţiile la limită aferente:

- faza de bule(*B*):

$$(U-U_{mf})\frac{\partial C_B}{\partial h} - D_A \cdot a \frac{\partial C_d}{\partial y}\Big|_{y=0} = 0 \qquad (1)$$

cu: $C_B = C_o$ la $h=0$ (1.a)

$C_d = C_B$ la $y=0$ (1.b)

$$(U-U_{mf})\frac{\partial T_B}{\partial h} - \lambda_g \cdot a \frac{\partial T_d}{\partial y}\Big|_{y=0} = 0 \qquad (2)$$

cu: $T_B = T_o$ la $h=0$ (2.a)

$T_d = T_B$ la $y=0$ (2.b)

-filmul adiacent (F):

$$D_A \cdot \frac{\partial^2 C_d}{\partial y^2} - \nu_R (C_d, T_d) = 0 \qquad (3)$$

cu: $C_d = C_{dk}$ la $y=0$ (3.a)

$$\lambda_g \cdot \frac{\partial^2 T_d}{\partial y^2} + (-\Delta H) \cdot \nu_R (C_d, T_d) = 0 \qquad (4)$$

cu: $T_d = T_{dk}$ la $y=0$ (4.a)

-faza de emulsie(*E*):

$$D_A \cdot a \frac{\partial C_d}{\partial y}\Big|_{y=\delta} + (1-\varepsilon_B - a\delta)\,\nu_R (C_{dk}, T_{dk}) = 0 \qquad (5)$$

$$\lambda_g \cdot a \frac{\partial T_d}{\partial y}\Big|_{y=\delta} + (1-\varepsilon_B - a\delta)(-\Delta H)\nu_R (C_{dk}, T_{dk}) + h'_w (T_w - T_{dk}) = 0 \qquad (6)$$

Soluţionarea numerică a sistemului este mai comodă după adimensionalizare, operaţie care duce la următoarea formă a ecuaţiilcr [reacţie elementară, ireversibilă, de ordinul întîi: $\nu_R = k_o \exp(-E_a/RT)C$]:

$$\frac{\partial X_B}{\partial s} - A\left(\frac{\partial X_d}{\partial z}\right)\Big|_{z=0} = 0 \qquad (7)$$

$X_B = 1$ la $s=0$ (7.a)

$X_d = X_B$ la $z=0$ (7.b)

$$\frac{\partial Y_B}{\partial s} - B\left(\frac{\partial Y_d}{\partial z}\right)\Big|_{z=0} = 0 \qquad (8)$$

$Y_B = 1$ la $s=0$ (8.a)

$Y_d = Y_B$ la $z=0$ (8.b)

$$\frac{\partial^2 X_d}{\partial z^2} - C \cdot \exp(-\alpha_1 / Y_d) \cdot X_d = 0 \qquad (9)$$

$$X_d = X_{dk} \quad \text{la } z=1 \tag{9.a}$$

$$\frac{\partial^2 Y_d}{\partial z^2} + D \exp(-\alpha_1 / Y_d) X_d = 0 \tag{10}$$

$$Y_d = Y_{dk} \quad \text{la } z=1 \tag{10.a}$$

$$\left.\frac{\partial x_d}{\partial z}\right|_{z=1} + E \exp(-\alpha_1 / Y_{dk}) . X_{dk} = 0 \tag{11}$$

$$\left.\frac{\partial Y_d}{\partial z}\right|_{z=1} + G \exp(-\alpha_1 / Y_{dk}) X_{dk} + F(Y_w - Y_{dk}) = 0 \tag{12}$$

Termenii şi parametrii adimensionali din ecuaţiile (1) - (12) sînt prezentaţi în anexă.

Rezolvarea analitică a sistemului neliniar P.D.E.-2 este posibilă pentru cazuri particulare, unul dintre acestea fiind: cinetica elementară de ordinul întîi, proces controlat difuzional.

Sistemul P.D.E.-2 neliniar poate fi rezolvat, însă, numeric prin metode şi algoritmi uzuali. Dacă se utilizează diferenţe finite la stînga pentru aproximarea derivatelor parţiale, se obţin relaţii de recurenţă uşor de manipulat.

Rezultatele modelului

Modelul a fost testat într-o situaţie concretă, efectuîndu-se şi un studiu de senzitivitate parametrică pentru o reacţie elementară ireversibilă de ordinul I. Datele de intrare sînt prezentate în tabelul 1, iar parametrii studiului în tabelul 2. Rezultatele sînt prezentate în formă grafică în figurile 2 –7.

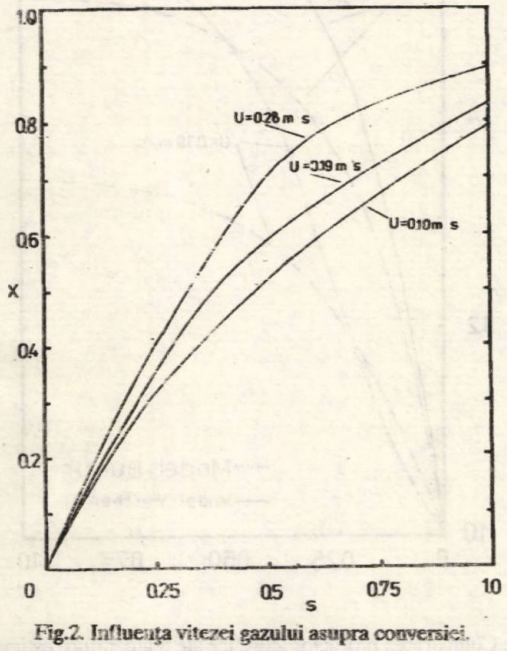


Fig.2. Influenţa vitezei gazului asupra conversiei.

Tabelul 1

DATELE DE INTRARE CU CARE A FOST TESTAT MODELUL

Nr. crt.	Mărime	U.M.	Valoare
1	C_o	kmol/m ^{3}	$1{,}679\ 10^{-2}$
2	ρ_g	kg/m^3	0,62
3	C_g	J/kg.grd	$2{,}093\ 10^3$
4	g	J/m s grd	0,0455
5	g	daP	$1{,}86\ 10^{-5}$
6	ρ_s	kg/m^3	600
7	C_s	J/kg grd	1004
8	d_p	m	$7\ 10^{-5}$
9	U_{mf}	m/s	$4\ 10^{-3}$
10	H_o	m	1
11	V	m^3	3
12	d_t	m	2
13	h	m	1
14	mf	–	0,5915
15	o	–	0,5

Tabelul 2

PARAMETRII STUDIULUI DE SENSITIVITATE PARAMETRICĂ

U, m/s	To, K	Tw, K	DA, m^2/s
0,10	413	613	3.10^{-5}
0,19	433	643	5.10^{-5}
0,28	453	673	7.10^{-5}

Se poate observa importanţa vitezei gazului asupra conversiei şi temperaturii în faza de bulă, lucru pe care toate modelele cunoscute pînă acum l-au confirmat (fig. 2 şi 3).

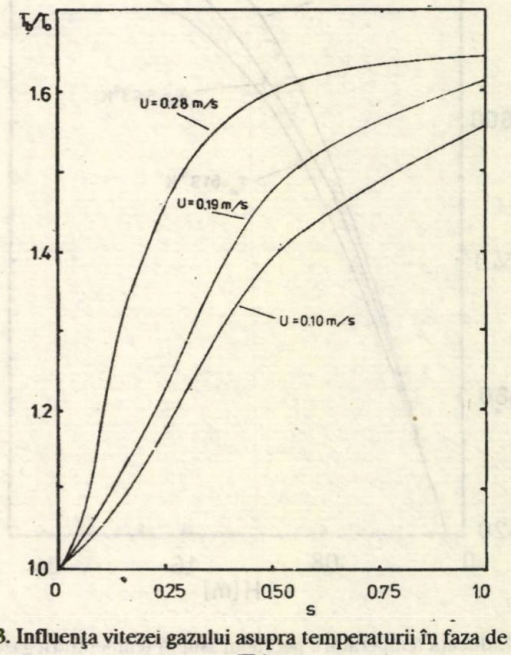


Fig.3. Influenţa vitezei gazului asupra temperaturii în faza de bulă (T_b).

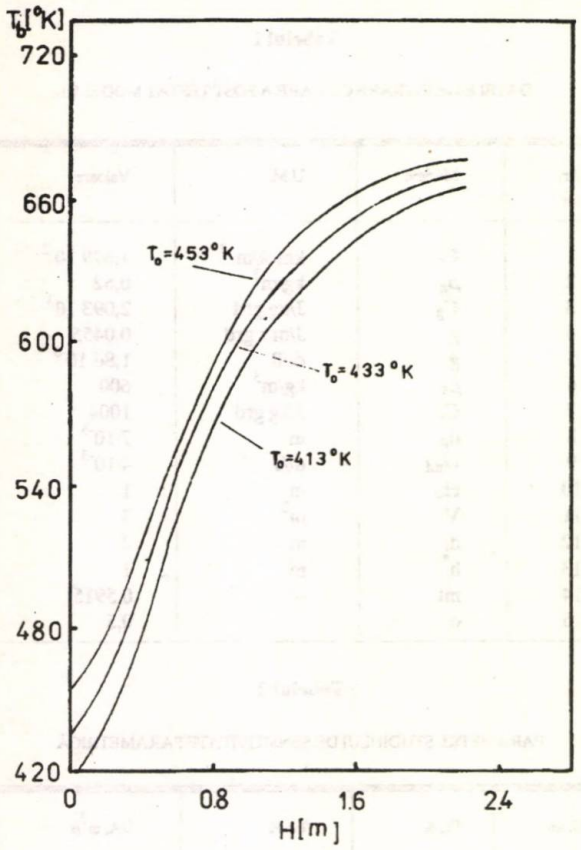


Fig.4. Influenţa temperaturii de intrare a gazului asupra temperaturii gazului din faza de bulă(T_b).

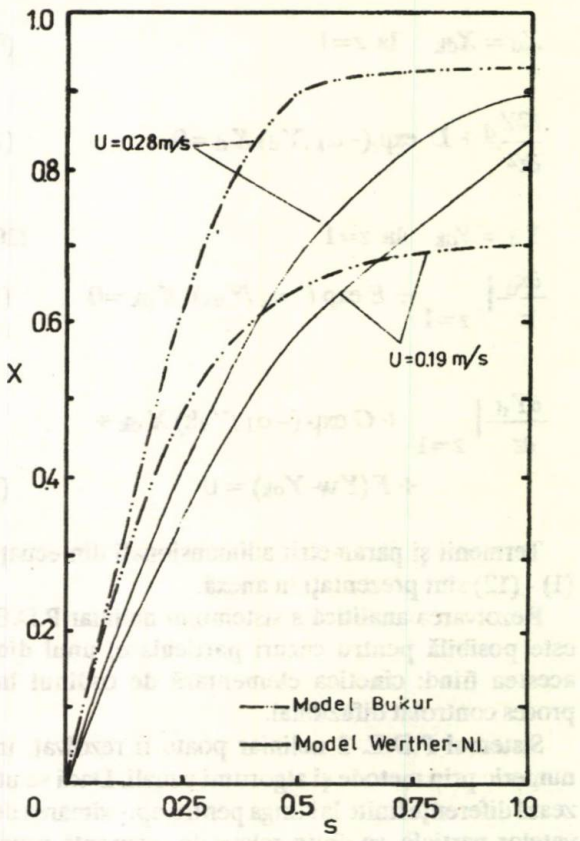


Fig.6. Compararea profilelor teoretice ale conversiei estimate cu modelul neizoterm propus şi cu modelul Bukur neizoterm.

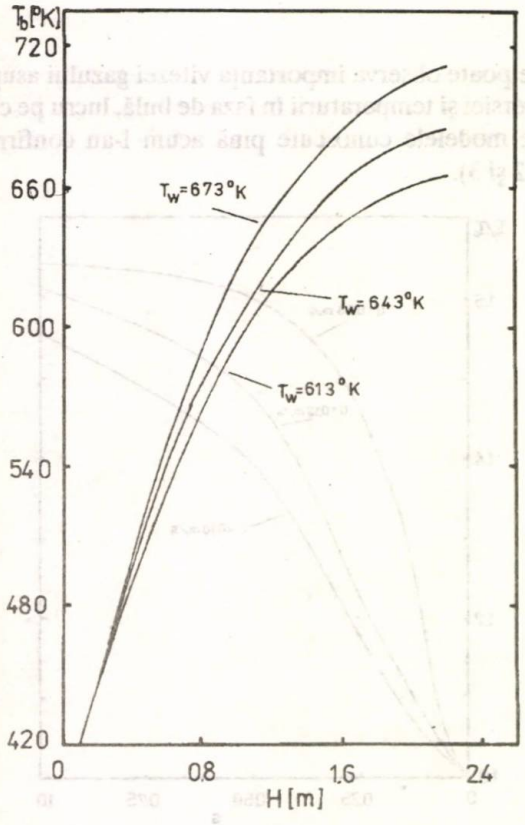


Fig.5. Influenţa temperaturii peretelui asupra temperaturii gazului din faza de bulă(T_b).

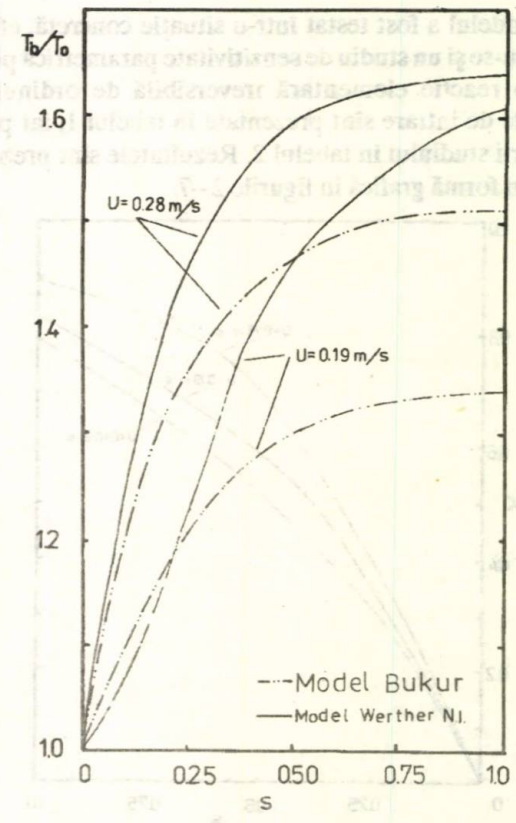


Fig.7. Compararea profilelor teoretice ale temperaturii estimate cu modelul neizoterm propus şi cu modelul Bukur neizoterm.

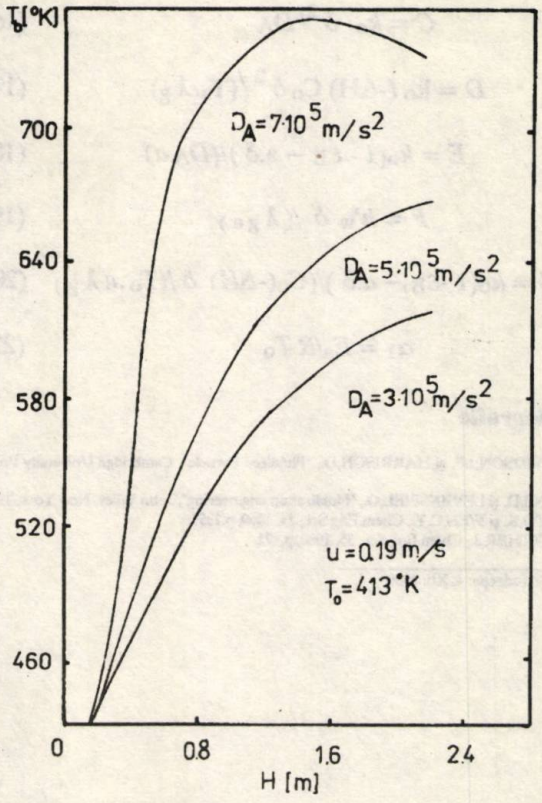


Fig.8. Influenţa coeficientului de difuziune(D_A) asupra profilului temperaturii gazului din faza de bulă.

Alţi parametri care duc la modificări sensibile asupra temperaturii sînt T_o(fig.4) şi temperatura la perete(fig.5).

Diferenţele între profilele teoretice stimate cu ajutorul modelului MW-NI şi modelu l Bukur neizoterm (fig.6 şi 7) sînt semnificative, lucru care poate fi pus, în parte, pe seama ipotezei referitoare la mecanismul de transfer. Se menţionează că, pentru setul de alori prezentate în Tabelul 1, procesul este controlat difuzional, profilele de proprietăţi (X_d şi T_d) fiind, în consecinţă, liniare în filmul de grosime δ. Cu atît mai importantă apare problema cunoa terii valorii reale a coeficientului de difuziune - D_A (fig.8).

Concluzii

Se apreciază că modelul propus corespunde calitativ procesului, iar cantitativ se dovedeşte mai performant, confirmînd în bună măsură ipotezele în baza cărora a fost elaborat.

Totodată, modelul prezintă avantajele posibilităţii de utilizare, fiind o dezvoltare a modelului izoterm, în care valorile parametrilor sînt estimate cu relaţii empirice, care implică mărimi uşor accesibile.

Notaţii

$C_{(B,d,dk)}$ -concentraţie în faza de bulă, film şi, respectiv, emulsie.

C_g -căldură specifică a fazei gazoase.

C_s -căldură specifică a particulelor solide.

D_A -coeficient de difuziune.

E_a -energia de activare.

H -înălţimea maximă a stratului fluidizat.

$T_{(B,d,dk,w)}$ -temperatura în faza de bulă, film, emulsie şi respectiv, la perete.

U -viteza gazului.

U_{mf} -viteza minimă de fluidizare.

v_R -viteza de reacţie.

$-\Delta H$) -entalpia de reacţie.

ε_B -fracţia de goluri.

δ - grosimea filmului.

η_g -viscozitatea gazului.

λ_g -conductivitatea termică a gazului.

ρ_g -densitatea gazului.

ρ_s -densitatea particulelor solide.

Anexă

a - este aria interfacială pe unitatea de volum de strat, m^2/m^3

$$a = 29{,}1\,\frac{(U-U_{mf})}{\sqrt{1+27{,}2\,(U-U_{mf})}}\cdot\frac{1}{\varphi(d_t)\,F'} \qquad (1)$$

unde:

$$\varphi(d_t)=\begin{cases} 0{,}64 & \text{pentru } d_t \le 0{,}1\text{ m} \quad (2.a)\\ d_{t\,0{,}4} & \text{pentru } 0{,}1 < d_t < 1\text{ m} \quad (2.b)\\ 1{,}60 & \text{pentru } d_t \ge 1\text{ m} \quad (2.c)\end{cases}$$

$$F' = \begin{cases} \dfrac{H}{0{,}18\,(1-(1+6.84.H)^{-0.8})} & \text{pentru } H \le h^* \quad (3.a)\\ H/(0{,}12+0{,}0025.H) & \text{pentru } H > h^* \quad (3.b)\end{cases}$$

δ - grosimea filmului, m

$$\delta = D_A/\alpha \qquad (4)$$

α - coeficientul de transfer de masă, m/s

$$\alpha = 3{,}44.\,10^{-4}\,\frac{1}{æ}\sqrt{1+27{,}2\,(U-U_{mf})} \qquad (5)$$

cu æ = 0,055 pentru catalizatori poroşi

$$\varepsilon_B = \frac{2{,}47\,(U-U_{mf})}{(1+27{,}2\,(U-U_{mf}))^{1/6}}\cdot\frac{J}{\varphi(d_t)} \qquad (6)$$

$$J = \begin{cases} \dfrac{0{,}37}{H}\,((1+6{,}84H)^{0{,}4}-1) & H \le h \quad (7.a)\\ 0{,}291+0{,}182/H & H > h^* \quad (7.b)\end{cases}$$

$$h'_w = \frac{h_w S_{ex}}{V} = \frac{Nu_w \lambda_g}{d_p}\cdot\frac{S_{ex}}{V} \qquad (8)$$

$$Nu_w = 0{,}16\,(C_g \eta_g / \lambda_g)^{0,4}\,(d_p \rho_g U / \eta_g)^{0,76} x$$

$$x\,(\rho_s C_s / \rho_g C_g)^{0,4}\,(U^2 / g\,d_p)^{-0,2}(0{,}6\,H_{mf} / H) \quad (9)$$

În ecuaţiile (7 – 12) parametrii adimensionali sînt definiţi astfel:

$$X_i = C_i/Co \qquad i \in \{B, d, d_k\} \quad (10)$$

$$Y_j = T_j/T_o \qquad j \in \{B, d, dk, w\} \quad (11)$$

$$s = h/H \quad (12)$$

$$z = y / \delta \quad (13)$$

$$A = D_A.a.H /(U - U_{mf}) / \delta \quad (14)$$

$$B = \lambda_g.a.H /(U - U_{mf})/(C_g\ \rho_g \delta) \quad (15)$$

$$C = k_o\ \delta^2 / D_A \quad (16)$$

$$D = k_o\,(-\Delta H)\,C_o \delta^2 /(T_a.\lambda_g) \quad (17)$$

$$E = k_o(1 - \varepsilon_B - a.\delta)/(D_A.a) \quad (18)$$

$$F = h'_w\ \delta\ /(\lambda_g a) \quad (19)$$

$$G = k_o(1 - \varepsilon_B - a.\delta)/(C_o(-\Delta H)\ \delta /(T_o.a\,\lambda_g.) \quad (20)$$

$$\alpha_1 = E_a/R\,T_o \quad (21)$$

Bibliografie

1. DAVIDSON,J.F. şi HARRISON,D., "Fluidized Particle", Cambridge University Press, 1963.
2. KUNII,D. şi LEVENSPIEL,O., "Fluidization engineering", John Wiley, New York, 1969.
3. KATO,K. şi WEN,C.Y., Chem.Eng.Sci., 24, 1969, p.1351.
4. WERTHER,J., Chem.Eng.Sci., 35, 1980, p.372.

Intrat în redacţie: 4. XII. 1989.

recenzii

The Structure, Dynamics and Equilibrium of Colloidal Systems. **Structura, dinamica şi echilibrul sistemelor coloidale.**
Ed.D.M.Bloor şi E.Wyn-Jones, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Science - Vol.324, 1990, Kluwer Academic Publishers, 888 p.

Lucrarea cuprinde 57 referate originale sau de sinteză prezentate la un simpozion care a avut loc în 1989 organizat de NATO Advanced Study Institut.
Tematica este foarte diversă astfel încît, cu greu s-ar putea găsi un cercetător interesat în domeniul coloizilor care să nu fie interesat în nici o lucrare cuprinsă în această culegere.
Se tratează probleme legate de solubilizare: efectul alcoolilor, al naturii solubilizatului, al sărurilor, al tensidelor.

Sînt analizate probleme legate atît de coloizi organici cît şi de cei anorganici: silice, semiconductori etc. Un număr relativ mare de articole se referă la interacţiunile polimer-tensidă: efectul polimerilor asupra diagramelor de fază, asupra stabilităţii microemulsiilor, a izotermelor de absorbţie.
Polimerii, hidrocoloizi, cei solubili în apă, polizaharide, polipeptide etc. sînt analizaţi, de asemenea, în ceea ce priveşte conformaţia, capacitatea de a forma vezicule şi de a solubiliza, de a stabiliza sau aglomera suspensii.
O atenţie deosebită se acordă micelelor inverse: solubilizare selectivă, stabilizarea particulelor, dinamica solubilizatelor, formarea de microparticule anorganice, efectul proteinelor solubilizate în apă asupra dimensiunilor particulelor.
Microemulsiile constitui obiectul studiilor unui număr mare de lucrări: se prezintă atît st udii generale de structură şi de diagrame de fază, cît şi de detalii referitoare la efectul lungimii componentei hidrocarbonate, a sărurilor, a polimerilor, a geometriei moleculelor de surfactant asupra stabilităţii şi dimensiunilor particulelor.
În lucrarea analizată există, de asemenea, lucrări referitoare la reologia sistemelor coloidale, la cristale lichide obţinute cu ajutorul tensidelor, metode de separare care utilizează surfactanţi sau sisteme micelare, la spumare sau udabilitate.
Lucrarea este deosebit de utilă atît specialiştilor din domeniul coloizilor, cît şi unui număr relativ mare de alţi specialişti care lucrează în alte domenii.

D. DONESCU

ION GRIGORIU
ION BALASANIAN
ILIE SIMINICEANU

Modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu straturi pentru sinteza amoniacului

II. Modelul de dispersie bidimensional cu doi parametri

C.Z.:681.5.015:661.53

A mathematical model of the bidimensional dispersion with two parameters is elaborated for catalytic reactors with adiabatic beds in the ammonia synthesis for the simulation of this type of reactor. The obtained results, compared to those obtained using the displacement reactor and the data of a real reactor, show that for D> 2 m diameters, the use od the dispersion model leads to the correct design and operation on scientific bases of this type of reactors.

Разрабатывается дисперсионная двухразмерная математическая модель с двумя параме трами для каталических реакторов синтеза аммиака, с адиабатическими с лоями с целью симулирования этих реакторов. Сравнение полученных результатов с результатами, полученными при использовании модели реактора пока с полным смешением и с данными для реального реактора показывают, что для диаметров D ≥2 м использование дисперсион ной модели приводит к правильном у проектированию и оперированию этих типов реакторов, на научных основаниях.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a prezentat modelul reactorului cu deplasare totală pentru reactorul cu straturi pentru sinteza amoniacului. Acest model, prin ipotezele simplificatoare, ce se abat de la condiţiile reale din reactor, duce la o subdimensionare a înălţimii straturilor de catalizator.

În reactoarele cu diametre relativ mari şi în care au loc reacţii chimice cu efecte termice importante, admiterea unor profile plane pentru viteze, temperaturi şi concentraţii constituie o simplificare a realităţii. Sensibilitatea mare a reacţiei faţă de temperatură şi concentraţie poate duce la erori importante atunci cînd gradienţii radiali sînt neglijaţi. Prin urmare, cunoaşterea temperaturilor şi concentraţiilor în orice punct al stratului permite proiectarea şi analiza funcţionării reactorului pe baze ştiinţifice. Aceasta se realizează folosind modelele de dispersie bidimensionale cu patru parametri (λ_{eL}, λ_{eR}, D_{eL}, D_{eR}) sau cu doi parametri (λ_{eR}, D_{eR}).

Întrucît dispersia axială a masei şi căldurii poate fi neglijată, comparativ cu fluxul convectiv pentru straturi relativ înalte, s-a studiat elaborarea modelului de dispersie bidimensional cu doi parametri.

Dr. ing. ION GRIGORIU, dr. ing. ION BALASANIAN şi dr. ing. ILIE SIMINICEANU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.

Modelul de dispersie bidimensional cu doi parametri

Pentru elaborarea acestui model se fac următoarele ipoteze [2–6,9]:

a) regimul de funcţionare a reactorului este staţionar;

b) viteza fluidului este constantă în secţiune şi egală cu viteza medie;

c) se consideră stratul fix ca un mediu continuu cvasiomogen şi, deci, transferul de masă şi termic pe direcţia radială este descris de un model cvasiomogen cu parametrii efectivi D_{eR} şi λ_{eR};

d) coeficienţii de difuzivitate radială (D_{eR} şi λ_{eR}) de masă şi căldură sînt constanţi;

e) se neglijează convecţia radială;

f) se neglijează dispersia axială a masei şi căldurii (D_{eL} şi λ_{eL} sînt egali cu zero).

În aceste condiţii, modelul matematic bidimensional cu doi parametri este format din:

- ecuaţia diferenţială a bilanţului de masă:

$$-\frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{D_{eR}\rho_g}{G}\left[\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial \eta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2}\right] + \frac{(r_{N2})\rho_g}{G\,C^{\circ}_{N2}} = 0 \quad (1)$$

- ecuaţia diferenţială a bilanţului termic pentru regim adiabatic:

$$-\frac{\partial T}{\partial z}+\frac{\lambda_{eR}}{GC_{pg}}\left[\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}\right]+$$

$$+\frac{(r_{N2})\ (-\Delta_R H)_{P,T}}{GC_{pg}}=0 \qquad (2)$$

cu condiţiile la limită:

$$\text{la } z=0;\ 0<r<R;\ C_{N2}=C^{\circ}_{N2};\ T=T_{oo},\ T_{20}..T_{io} \qquad (3)$$

$$\text{la orice } z;\ r=0;\ \frac{\partial \eta}{\partial r}=0;\ \frac{\partial T}{\partial r}=0$$

- ecuaţia cinetică a procesului de sinteză:

a) modelul macrocinetic de transformare:

a1) ecuaţia Temkin modificată (1950) [7]:

$$2(r_{N2})=(r_{NH3})=2k\left[K_f^2\frac{p^{3/2}\gamma_{N2}\gamma^{3/2}_{H2}x_{H2}x_{N2}}{\gamma_{NH3}x_{NH3}}-\right.$$

$$\left.-\frac{1}{p^{1/2}}\cdot\frac{\gamma_{NH3}x_{NH3}}{\gamma_{H2}^{3/2}x_{H2}^{3/2}}\right] \qquad (4a)$$

a2) ecuaţia Temkin - Pîjev, stabilită în 1960 [8,9]:

$$(\gamma_{N2})\rho_{ST}=f\left[k_1\frac{p_{N2}p_{H2}^{1,5}}{p_{NH3}}-k_2\frac{p_{NH3}}{p_{H2}}\right] \qquad (4b)$$

b) modelul macrocinetic combinat reacţie — transfer prin pori

$$(r_{N2})\text{real}=(r_{N2})\text{transformare}\ [b_o+b_1T+b_2\eta_{N2}+ +b_3T^2+b_4\eta^2_{N2}+b_5T^3+b_6\eta^3_{N2}] \qquad (5)$$

-relaţii pentru calculul constantelor de viteză [7,9]:

$$k=8{,}849.10^{14}.\exp(-40765/RT) \qquad (6a)$$
$$k_1=1{,}79.10^{14}.\exp(-20800/RT) \qquad (6b)$$
$$k_2=2{,}57.10^{16}.\exp(-47400/RT) \qquad (6c)$$

- ecuaţia Gillespie - Beattie pentru calculul constantei termodinamice de echilibru K_f [7]:

$$\lg K_f=2{,}691122.\lg T-5{,}519.10^{-5}T+1{,}8488.10^{-7}T^2+ +2001{,}6/T+2{,}689 \qquad (7)$$

- relaţii pentru calculul coeficienţilor de fugacitate [7]:

$$\gamma_{H2}=\exp[\exp(-3{,}840.T^{0{,}125}+0{,}541)P- -\exp(-0{,}126.T^{0{,}5}-15{,}980)P^2+ +300[\exp(-0{,}0119.T-5941)].(\exp(-P/300)-1)] \qquad (8a)$$

$$\gamma_{N2}=0{,}93431+0{,}31018.10^{-3}T+0{,}295.10^{-3}P- -0{,}2707.10^{-6}T^2+0{,}4775.10^{-6}P^2 \qquad (8b)$$

$$\gamma_{NH3}=0{,}14389+0{,}20285.10^{-2}T-0{,}4487.10^{-3}P- -0{,}11419.10^{-5}T^2+0{,}27612.10^{-6}P^2 \qquad (8c)$$

- ecuaţiile algebrice de bilanţ de masă:

$$x_{N2}=x^{\circ}_{N2}(1-\eta_{N2})/(1-2x^{\circ}_{N2}\eta_{N2}) \qquad (9a)$$
$$x_{H2}=(x^{\circ}_{H2}-3x^{\circ}_{N2}\eta_{N2})/(1-2x^{\circ}_{N2}\eta_{N2}) \qquad (9b)$$
$$x_{NH3}=(x^{\circ}_{NH3}+2x^{\circ}_{N2}\eta_{N2})/(1-2x^{\circ}_{N2}\eta_{N2}) \qquad (9c)$$
$$x_{Ar}=x^{\circ}_{Ar}/(1-2x^{\circ}_{N2}\eta_{N2}) \qquad (9d)$$
$$x_{CH4}=x^{\circ}_{CH4}/(1-2x^{\circ}_{N2}\eta_{N2}) \qquad (9e)$$

-relaţii pentru calculul căldurilor specifice ale componentelor şi a masei de reacţie [10, 11]:

$$C_{pH2}=6{,}952-0{,}04576.10^{-2}T+0{,}09563.10^{-5}T^2- -0{,}2079.10^{-9}T^3 \qquad (10a)$$

$$C_{pN2}=6{,}903-0{,}03753.10^{-2}T+0{,}193.10^{-5}T^2- -0{,}6861.10^{-9}T^3 \qquad (10b)$$

$$C_{pNH3}=6{,}5846-0{,}6125.10^{-2}T+0{,}23663.10^{-5}T^2- -1{,}5981.10^{-9}T^3+[96{,}1678-0{,}0675P+ +(0{,}2225+1{,}6847.10^{-4}P)T+ +(1{,}289.10^{-4}-1{,}0093.10^{-7}P)T^2] \qquad (10c)$$

$$C_{pCH4}=4{,}750+1{,}2.10^{-2}T^2+0{,}303.10^{-5}T^2- -2{,}630.10^{-9}T^3 \qquad (10d)$$

$$C_{pAr}=4{,}9673 \qquad (10e)$$

$$C_{pg}=(6{,}52+2{,}4.10^{-3}P)(x_{H2}+x_{N2})+11{,}1.x_{NH3}+ +5{,}68x_{Ar}+(2{,}96-8.10^{-4}P+(3{,}65+1{,}05P)/T+ +1{,}971.10^{-2}T-0{,}4188.10^{-5}T^2)x_{CH4} \qquad (10f)$$

-relaţia pentru calculul efectului termic de reacţie [10, 11]:

$$(\Delta RH)_{P,T}=-9184-7{,}2949.T+ +0{,}34996.10^{-2}T^2+0{,}03356.10^{-5}T^3- -0{,}1165.10^{-9}T^4-(6329{,}3-3{,}1619.P)+ +(14{,}3595+4{,}455.10^{-3}P)T-(8{,}3395.10^{-3}+ +1{,}928.10^{-6}P)T^2-51{,}21+0{,}14215P;\ (\text{cal/mol NH3}) \qquad (11a)$$

sau:

$$(\Delta RH)_{P,T}=-9157{,}09-5{,}3468.T-0{,}225.10^{-3}T^2+ +1{,}69167.10^{-6}T^3-(0{,}5452+840{,}609.T^{-1}+ +459{,}734.10^6T^{-3})P;\ (\text{cal/mol NH}_3) \qquad (11b)$$

-relaţia pentru calculul densităţii masei de reacţie (gaz ideal):

$$\rho_g=(x_{N2}\rho^{\circ}_{N2}+x_{H2}\rho^{\circ}_{H2}+x_{NH3}\rho^{\circ}_{NH3}+ +x_{CH4}\rho^{\circ}_{CH4}+x_{Ar}\rho^{\circ}_{Ar})\frac{273P}{TP_o} \qquad (12a)$$

$$\rho_{g,T} = \sum_i (x_{Ai}\,\rho^{\circ}_{Ai})\frac{273}{T} \qquad (12b)$$

$$(\rho_g)_{P,T} = \sum_i (x_{Ai}\,\rho^{\circ}_{Ai})\frac{273\,P}{T\,P_o} \qquad (12c)$$

- relaţia pentru calculul viscozităţii masei de reacţie [11]:

$$\mu_g = \frac{\sum_i x_{Ai}\,\mu_{Ai}\sqrt{M_{Ai}\,T_{CAi}}}{\sum_i x_{Ai}\sqrt{M_{Ai}\,T_{CAi}}} \qquad (13)$$

- relaţia pentru calculul conductivităţii termice a masei de reacţie [12]:

$$\lambda_g = \frac{\sum_i x_{Ai}\,\lambda_{Ai}\,M_{Ai}^{1/3}}{\sum_i x_{Ai}\,M_{Ai}^{1/3}} \qquad (14)$$

Valorile experimentale ale viscozităţii (μ_{Ai}) şi conductivităţii termice (λ_{Ai}) ale componentelor masei de reacţie, în funcţie de P şi T sînt date în [13].

- relaţia pentru calculul conductivităţii termice efective radiale. Au fost folosite cinci relaţii: Felix şi Neill [14], Yagi şi Kunii [12], De Wasch şi Froment [15] şi Calderbank şi Pogorski [16] alegîndu-se relaţia lui Yagi şi Kunii cu care s-au obţinut valori, între valorile minimă şi maximă:

$$\frac{\lambda_{eR}}{\lambda_g} = \frac{\lambda^{\circ}_{eR}}{\lambda_g} + \frac{0{,}137}{1+46\left(\frac{d_p}{D_R}\right)^2}\cdot\frac{C_{pg}\,\mu_g\,G\,d_p}{\lambda_g\qquad\mu_g} \qquad (15)$$

- relaţii pentru calculul difuzivităţii efective radiale; au fost folosite relaţia lui Fahien şi Smith [14] cu valorile raportului egal cu 9 [14], 10, [15], 11, [17] şi relaţia lui Wen şi Fan [4] alegîndu-se, din aceleaşi motive, relaţia:

$$\frac{Pe_R}{1+19{,}4\left(\frac{d_p}{D_R}\right)^2} = 11 \qquad (16)$$

Ecuaţiile diferenţiale cu derivate parţiale (1) şi (2) nu pot fi rezolvate analitic, datorită complexităţii funcţiei $(r_{N2}) = f(\eta, T, \xi)$. De aceea se recurge la metode numerice: metode explicite pas cu pas şi metode implicite [2,3,5,6,9]. Soluţiile numerice, folosind metoda explicită pas cu pas, sînt:

- pentru $z>0$; $0<r<R$:

$$\eta_{n,m+1} = \eta_{n,m} + \frac{D_{eR}\,\rho_g\,\Delta z}{G(\Delta r)^2}\left[\frac{1}{n}(\eta_{n+1,m} - \eta_{n,m}) + \eta_{n+1,m} - 2\eta_{n,m} + \eta_{n-1,m}\right] + \frac{(r_{N2})\,\rho_g\,\Delta z}{GC^{\circ}_{N2}} \qquad (17a)$$

$$T_{n,m+1} = T_{n,m} + \frac{\lambda_{eR}\,\Delta z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2}\left[\frac{1}{n}(T_{n+1,m} - T_{n,m}) + T_{n+1,m} - 2T_{n,m} + T_{n-1,m}\right] + \frac{(r_{N2})\,(-\Delta_R H)_{P,T}\,M_g\,\Delta z}{GC_{pg}} \qquad (18a)$$

- pentru $z>0$; $r = 0$:

$$\eta_{o,m+1} = \eta_{o,m} + \frac{4D_{eR}\,\rho_g\,\Delta z}{G(\Delta r)^2}[\eta_{1,m} - \eta_{o,m}] + \frac{(r_{N2})\,\rho_g\,\Delta z}{GC^{\circ}_{N2}} \qquad (17b)$$

$$T_{o,m+1} = T_{o,m} + \frac{4\lambda_{eR}\,\Delta z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2}[T_{1,m} - T_{o,m}] + \frac{(r_{N2})\,(-\Delta_R H)_{P,T}\,M_g\,\Delta z}{GC_{pg}} \qquad (18b)$$

- pentru $z>0$; $r = R$:

$$\eta_{n,m+1} = \eta_{n,m} + \frac{D_{eR}\,\rho_g\,\Delta z}{G(\Delta r)^2}[\eta_{n-1,m} - \eta_{n,m}] + \frac{(r_{N2})\,\rho_g\,\Delta z}{GC^{\circ}_{N2}} \qquad (17c)$$

$$T_{n,m+1} = T_{n,m} + \frac{\lambda_{eR}\,\Delta z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2}[T_{n-1,m} - T_{n,m}] + \frac{(r_{N2})\,(-\Delta_R H)_{P,T}\,M_g\,\Delta z}{GC_{pg}} \qquad (18c)$$

Rezolvarea modelului

Rezolvarea modelului matematic de dispersie necesită cunoaşterea distribuţiei temperaturii şi a gradului de transformare la intare pe fiecare strat. Pentru primul strat de catalizator s-a adoptat următoarea distribuţie a temperaturilor la intrare:

punct n, o	00	10	20	30	40	50
Temperatura Tn,o,K	683	681	679	677	675	673

Gradul de transformare a azotului (η_{N2}) la intrare este zero.

Rezolvarea ecuaţiilor (1 a), (1 b), (1 c), (2 a), (2 b), şi (2 c) la calculator implică respectarea condiţiilor de stabilitate şi convergenţă a soluţiilor numerice, care, în acest caz, sînt [2,3]:

$$\frac{\lambda_{eR}\,M_g\,\Delta z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2} < 1/2\,;\quad \frac{D_{eR}\,\rho_g\,\Delta z}{G(\Delta r)^2} < 1/2 \qquad (19)$$

Pentru respectarea acestor restricţii, s-au ales $\Delta z = 0{,}2$ m şi $\Delta r = 0{,}25$ m. Datele iniţiale pentru calcul sînt cele din lucrarea anterioară [1].

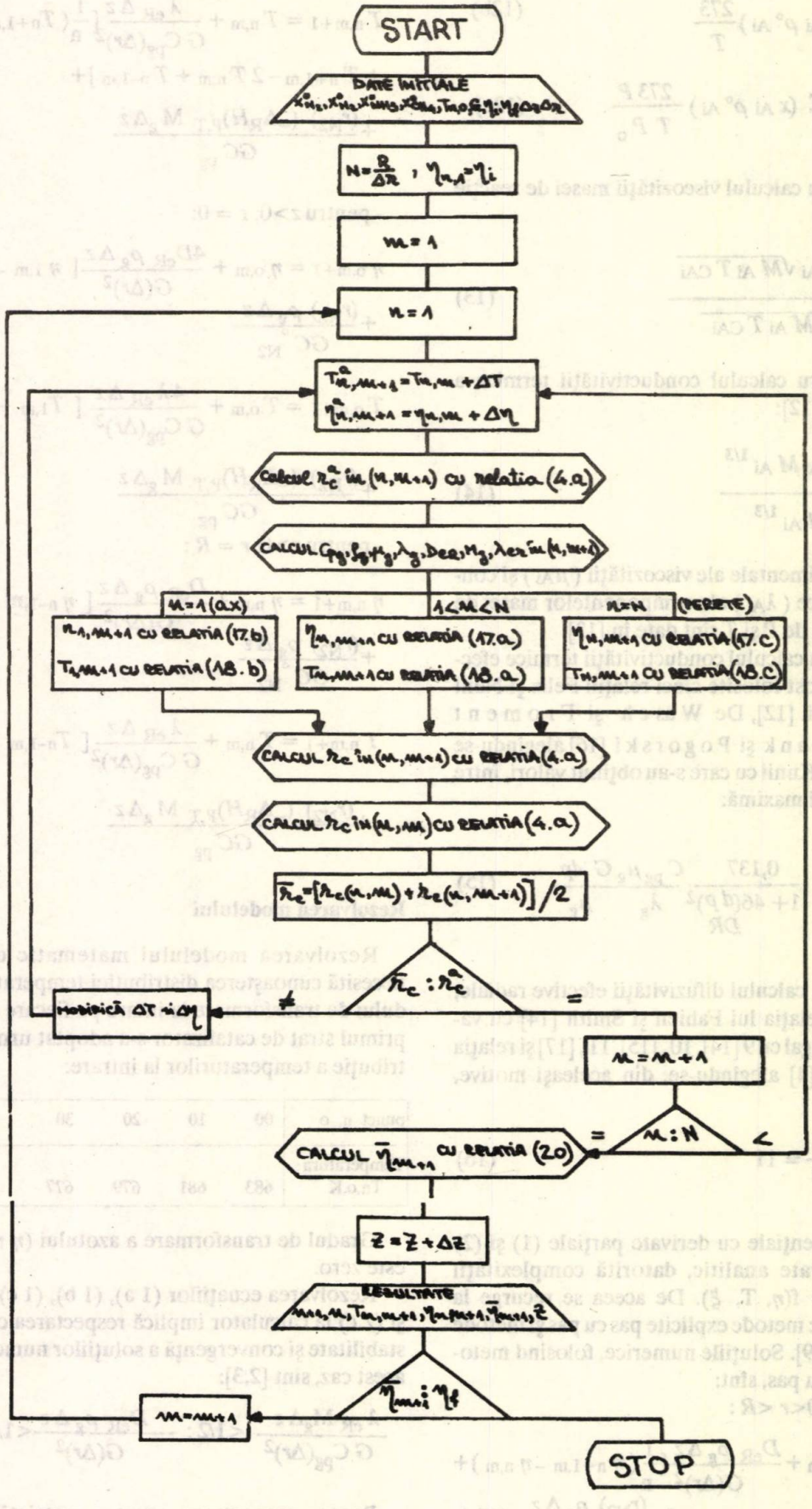


Fig.1. Schema logică pentru rezolvarea la calculator Felix C-256 a modelului de dispersie bidimensional cu doi parametri.

Schema logică pentru rezolvarea modelului de dispersie cu doi parametri, la calculatorul Felix C-256, în limbaj FORTRAN, este prezentată în figura 1, iar rezultatele privind distribuţia temperaturii şi a gradului de transformare pe rază şi în lungul stratului de catalizator, în figurile 2 şi 3.

În figura 4 se compară rezultatele obţinute, folosind modelul reactorului cu deplasare totală şi modelul de dispersie bidimensional cu doi parametri. Din figura 4 se vede că pentru $\eta_{N2}^{I} = 0{,}11$, conform modelului de dispersie, se obţine înălţimea stratului unu de catalizator $H_I = 1{,}36$ m. Cu un coeficient de siguranţă uzual de 1,2, rezultă $H_I = 1{,}64$ m, valoare mai apropiată de cea reală ($H_I \approx 2$ m), dar, de asemenea, mai mică.

În figură sînt prezentate valorile medii ale lui η_{N2}, în lungul stratului de catalizator, calculate cu relaţia:

$$\overline{\eta}_{N2} = \frac{2\int_0^R \eta(r)\,dr}{R^2} \qquad (20)$$

Comparînd valorile înălţimii primului strat de catalizator obţinute, folosind modelul reactorului cu deplasare totală şi modelul de dispersie bidimensional cu doi parametri, rezultă concluzia importantă: în cazul reactoarelor cu straturi adiabate pentru sinteza amoniacului, care au diametre relativ mici ($D_R < 2{,}5$ m), comparativ cu alt reactoare catalitice cu straturi, de exemplu reactoare pentru oxidarea dioxidului de sulf, nu apar d iferenţe mari între cele două modele ($H_I = 1{,}50$ m; $H_I = 1{,}64$ m). Totuşi, se constată clar,

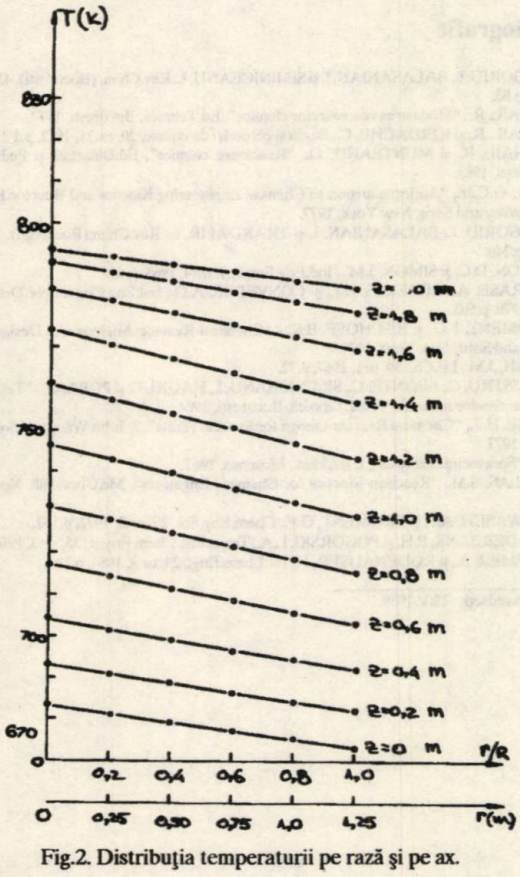


Fig.2. Distribuţia temperaturii pe rază şi pe ax.

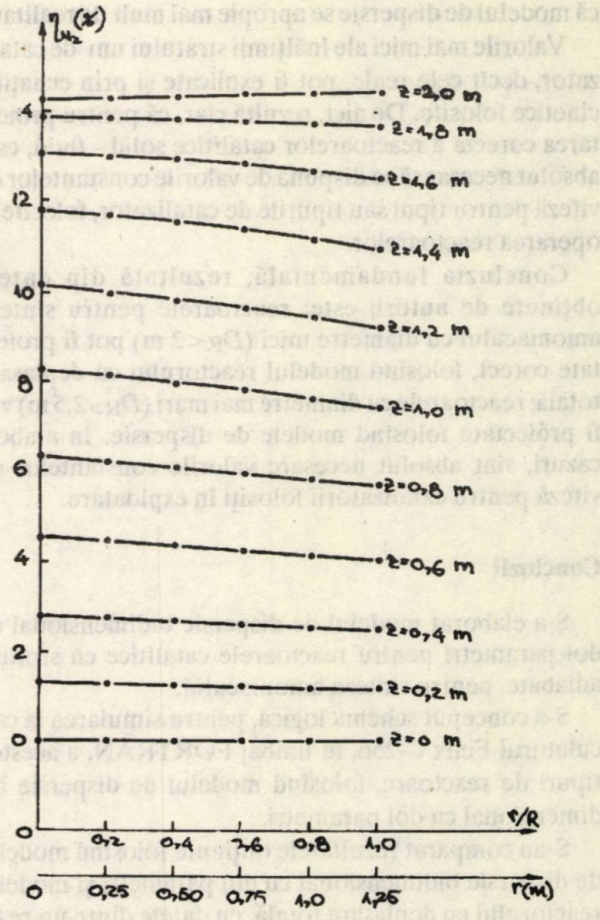


Fig.3. Distribuţia gradelor de transformare pe rază şi pe ax.

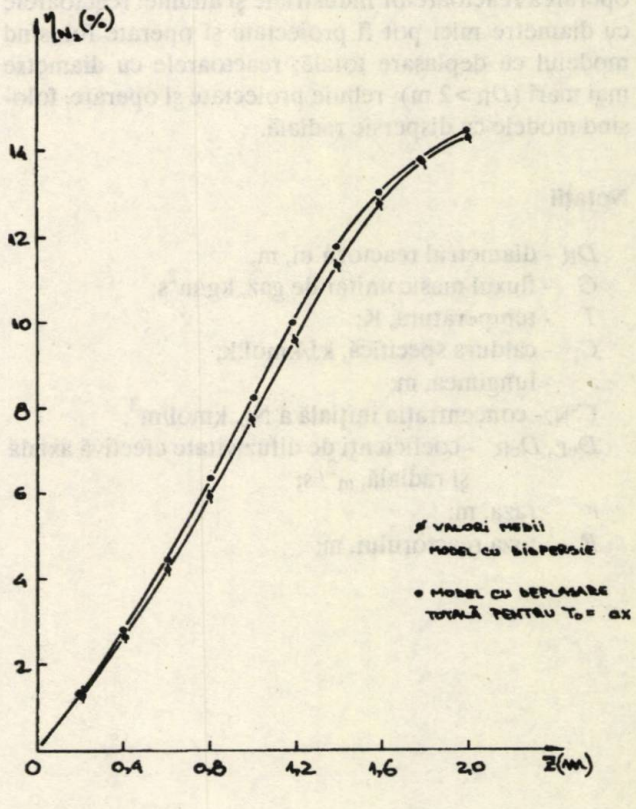


Fig.4. Diagrama η_{N2}-z pentru cele două modele.

că modelul de dispersie se apropie mai mult de realitate.

Valorile mai mici ale înălţimii stratului unu de catalizator, decît cele reale, pot fi explicate şi prin ecuaţiile cinetice folosite. De aici, rezultă clar, că pentru proiectarea corectă a reactoarelor catalitice solid - fluid, este absolut necesar să se dispună de valorile constantelor de viteză pentru tipul sau tipurile de catalizator, folosite la operarea reactoarelor.

Concluzia fundamentală, rezultată din datele obţinute de autori, este: reactoarele pentru sinteza amoniacului cu diametre mici (D_R<2 m) pot fi proiectate corect, folosind modelul reactorului cu deplasare totală; reactoarele cu diametre mai mari (D_R>2,5 m) vor fi proiectate folosind modele de dispersie. În ambele cazuri, sînt absolut necesare valorile constantelor de viteză pentru catalizatorii folosiţi în exploatare.

Concluzii

S-a elaborat modelul de dispersie bidimensional cu doi parametri pentru reactoarele catalitice cu straturi adiabate, pentru sinteza amoniacului.

S-a conceput schema logică, pentru simularea la calculatorul Felix C-256, în limbaj FORTRAN, a acestor tipuri de reactoare, folosind modelul de dispersie bidimensional cu doi parametri.

S-au comparat rezultatele obţinute folosind modelul de dispersie bidimensional cu doi parametri şi modelul reactorului cu deplasare totală, cu datele dintr-un reactor real (Kellogg). Rezultă concluzii importante, privind folosirea celor două modele la proiectarea şi operarea reactoarelor industriale şi anume: reactoarele cu diametre mici pot fi proiectate şi operate folosind modelul cu deplasare totală; reactoarele cu diametre mai mari (D_R>2 m) rebuie proiectate şi operate, folosind modele cu dispersie radială.

Notaţii

D_R - diametrul reactorului, m;
G - fluxul masic unitar de gaz, kg/m^{2}s;
T - temperatura, K;
C_i - căldura specifică, kJ/kmol.k;
z - lungimea, m;
C^o_{N2}- concentraţia iniţială a N_2, kmol/m^3;
D_{eL}, D_{eR} - coeficienţi de difuzivitate efectivă axială şi radială, m^2/ s;
r - raza, m;
R - raza reactorului, m;
μ_{Ai} - viscozităţile componentelor şi ale masei de reacţie, N.s/m^2;
λ_{Ai} - coeficienţii de conductivitate termică efectivă, kJ/m.s.K;
M_{Ai}, M_g - masele molare ale componentelor şi a masei de reacţie, kg/kmol;
P - presiunea, N/m^2;
dp - diametrul echivalent al particulelor de catalizator, m;
f_m - factor de frecare modificat;
g - acceleraţia gravitaţională, m/s^2;
r_{NH3}- viteza reacţiei catalitice, kmolNH$_3$/m^3$_{strat.}$ s;
r_{N2}- viteza reacţiei catalitice, kmolN2/m^3$_{strat.}$ s;
k, k_1, k_2- constante de viteză;
K_f - constanta de echilibru;
x^o_{Ai},x_{Ai} - fracţii molare ale componentelor, iniţială şi la un moment dat;
$(\Delta R H)_{P,T}$- efectul termic de reacţie la P şi T, kJ/kmol NH$_3$;
γ_{Ai} - coeficientul de fugacitate ai componenţilor masei de reacţie;
ρ_{Ai}, ρ_g- densităţile componentelor şi ale masei de reacţie, kg/m^3;
ξ - factorul de eficacitate izoterm al catalizatorului;
η_{N2} - gradul de transformare a N_2 (conversia specifică);
$Pe_R = \frac{udp}{D_{eR}}$, criteriul Peclet radial;
$\bar{\eta}_{N2}$ - gradul mediu de transformare a N_2.

Bibliografie

1 GRIGORIU, I., BALASANIAN, I. şi SIMINICEANU, I., Rev.Chim. (Bucureşti), 42, nr.1-3, 1991, p.83.
2 MIHAIL, R., "Modelarea reactoarelor chimice". Ed.Tehnică, Bucureşti, 1977.
3 MIHAIL, R. şi IORDACHE, C., Studii şi cercetări de chimie, 20, nr.11, 1972, p.1 337.
4 MIHAIL, R. şi MUNTEANU, O., "Reactoare chimice", Ed.Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
5 HILL, G.C.Jr., "An Introduction to Chimical Engineering Kinetics and Reactor Design", John Wiley and Sons, New York, 1977.
6 GRIGORIU, I., BALASANIAN, I. şi TRANDAFIR, I.- Rev.Chim.(Bucureşti). 38, nr.3, 1987, p.240.
7 DYSON, D.C. şi SIMON, J.M. - Ind.Eng.Fund., 7, nr.4, 1968, p.605.
8 MURASE, A., ROBERTS, H.L. şi CONVERSE, A.O., Ind.Eng.Chem.Proc.Develop. 9, nr.4, 1970, p.503.
9 FROMENT, F.G. şi BISCHOFF, B.K. - "Chemical Reactor Analysis and Design" John Wiley and Sons, New York, 1979.
10 SHAH, J.M., I.E.Ch., 59, nr1, 1967, p.72.
11 CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEANU, I., HAGIU, C. şi POPA, O. - "Tehnologia îngrăşămintelor minerale", I,Ed.Tehnică, Bucureşti, 1984.
12 RASE, H.F., "Chemical Reactor Design for Process Plants", 2, John Wiley and Sons, New York, 1977.
13 *** "Spravocinic azotcica", I, Izd.Him., Moscova, 1967.
14 WALAS, S.M., "Reaction Kinetics for Chemical Engineers", Mc.Graw-Hill, New York, 1959.
15 DE WASCH, A.P. şi FROMENT, G.F., Chem.Eng.Sci., 27, nr.3, 1972, p.567.
16 CALDERBANK, P.H. şi POGORSKI, L.A., Trans.Inst.Chem.Engrs., 35, nr.3, 1956, p.195.
17 KREMER, A. şi RODENAUSER, F., Int.Chem.Eng., 24, nr.2, 1984, p.189.

Intrat în redacţie: 18.V.1989.

MARIAN RADU
ALEXANDRU ŞTEFAN
BRUNO ICOBEŢ
GHEORGHIŢA JINESCU

Algoritm de dimensionare tehnologică a recipientelor neşicanate prevăzute cu dispozitive mecanice de amestecare

C.Z.66.023:66.063.8

This paper proposes the implementation of a calculation programme on a TIM-S microprocessor made in Romania in an interactive, strongly biased towards the user, Beta basic programme for the technological dimensioning of the mechanical stir ring devices which operate in the baffle-free tanks.

В статье предлагается осуществление вычислительной программы с использованием микрпкомпьютера TIM-S румынского происводства, на программном к потребителю Beta Basic 1,8 [1], *с целью технологического расчёта механических приспособлений для перемешивания, которые работают в сосудах без перегородок.*

Amestecarea lichidelor vîscoase şi foarte vîscoase se realizează în recipiente neşicanate, prevăzute cu dispozitive mecanice de agitare.

Calculul puterii dispozitivelor de amestecare, al distribuţiei de viteză, al duratei de amestecare, precum şi criteriul de comparaţie a diferitelor tipuri de agitatoare sînt elemente dificile şi nu foarte bine fundamentate teoretic.

Modelul matematic

S-a preluat un model matematic din literatură [2] ale cărui ipoteze simplificatoare sînt:

- viteza tangenţială este constantă pe înălţimea aparatului

$$\frac{\partial w_t}{\partial z} = 0 \qquad (1)$$

- grosimea stratului limită la pereţii recipientului este mică în comparaţie cu raza recipientului. Distribuţia vitezelor în stratul limită nu influenţează foarte mult distribuţia vitezelor în recipient;

- viteza unghiulară în partea centrală a aparatului nu este constantă cu variaţia razei ci scade o dată cu creşterea razei, datorită frecării dintre straturile de lichid;

- distribuţia de viteză urmăreşte 2 zone:

I) $0 \leq r \leq d$: mişcare: a) între lichid şi agitator;
b) între straturile de lichid.

II) $d \leq r \leq D$

Propunînd un profil de viteză cu distribuţie polinomială, se obţin, după prelucrarea matematică corespunzătoare, ecuaţiile pentru distribuţia de viteză din tabelul 1 [3].

Profilul de viteză pentru cele două zone se poate urmări în figura 1.

Pentru agitatoarele rapide se demonstrează că parametrul distribuţiei de viteză Ψ_2 se calculează cu relaţia (6):

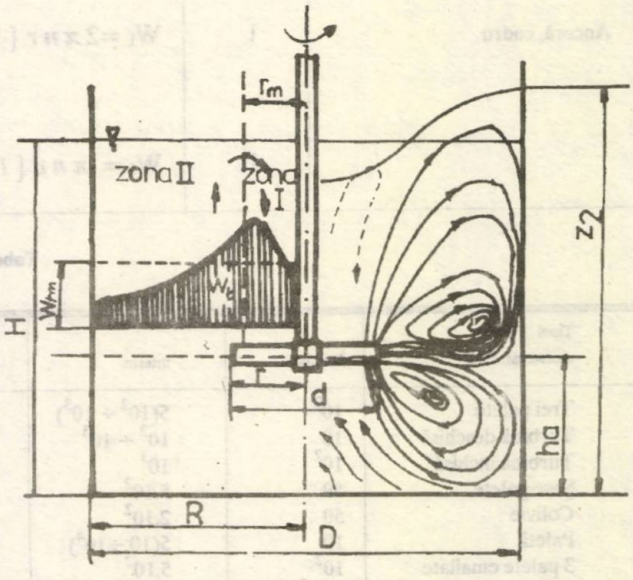


Fig.1. Schema mişcării curentului de lichid în recipiente neşicanate (dreapta schiţei) şi cele 2 zone ale modelului matematic.

Ing. MARIAN RADU, dr. ing. ALEXANDRU ŞTEFAN, prof. dr. ing. GHEORGHIŢĂ JINESCU, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. BRUNO ICOBEŢ, Centrul de Cercetare Ştiinţifică pentru Armături şi Reglare supape - Tîrgovişte.

$$\Psi_2 = -1{,}25\,\Psi_1 - 0{,}5 \qquad (6)$$

Parametrul Ψ_1 se determină cu ajutorul graficului din figura 2, după calcularea funcţiei de rezistenţă hidraulică a agitatorului, E, cu relaţia:

$$E = \varphi(\xi_a\, n_a\, Re_{a\ 0{,}25}) - 1 \qquad (7)$$

$$\varphi = 8\frac{H}{D} + 1 \qquad (8)$$

$$Re_a = \frac{n\,d^2\,\rho}{\eta} \qquad (9)$$

ξ_a se determină experimental (tabelul 2).

Pentru agitatoarele lente (ancoră, cadru etc) se determină parametrul distribuţiei de viteză Ψ din relaţiile (4) şi (5) cu ecuaţia:

$$\Psi = -\Phi_1 - \Phi_2\,\Psi_1 \qquad (10)$$

Parametrii Φ_1 şi Φ_2 se determină în funcţie de valoarea simplexului geometric D/d cu ajutorul graficului din figura 3.

Valoarea maximă a criteriului Reynolds (valoare la care vîrtejul central atinge agitatorul) se determină cu

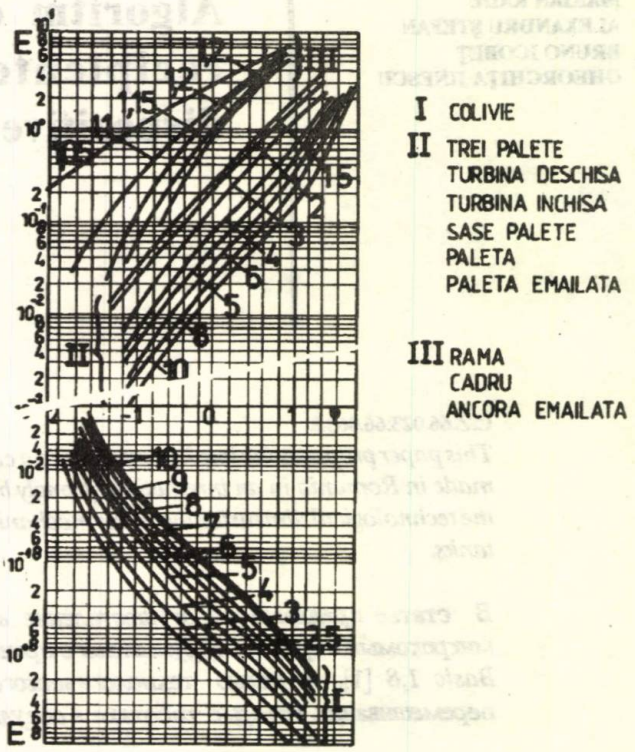


Fig.2. Dependenţele parametrului 1 de funcţia de rezistenţă hidraulică a agitatorului, E şi de raportul D/d.

Tabelul 1

Tipul de agitator	Zona	Ecuaţia	
Paletă, Turbină: deschisă,închisă;	I	$W_t = 2\pi n r\,[\,\Psi_1(\frac{2r}{d})^3 + \Psi_2(\frac{2r}{d})^2 + 1\,]$	(2)
Colivie	II	$W_t = \frac{\pi n d^2}{2r}\,[\,\Psi_1 + \Psi_2 + 1\,]$	(3)
Ancoră, cadru	I	$W_t = 2\pi n r\,\{\,1 + \Psi(\frac{2r}{d})^3 - [\,0{,}7\,(\frac{D}{d})^{-2} + 1{,}15\,\Psi\,(\frac{D}{d})^{0{,}5}\,](\frac{2r}{d})^2$	(4)
	II	$W_t = \pi n d\,[\,1 + \Psi - 1{,}15\Psi\,(\frac{D}{d})^{0{,}5} - 0{,}7\,(\frac{D}{d})^{-2}\,]\,(\frac{d-2r}{D-d})^{1/7}$	(5)

Tabelul 2

Tipul amestecătorului	laminar	interm.	Re turbulent		K2	D/d
Trei palete	10^2	$5(10^2 \div 10^3)$	$1{,}67.10^5$	0,56	0,0028	3-6
Turbină deschisă	10	$10^2 \div 10^3$	$7{,}39.10^4$	8,4	0,0013	3-6
Turbină închisă	10^2	10^3	$1{,}12.10^5$	4,2	0,0028	3-6
Şase palete	50	5.10^2	$1{,}38.10^5$	3,0	0,0013	2-4
Colivie	50	2.10^2	-	23,5	0,0013	3-6
Paletă	10	$5(10 \div 10^4)$	$9{,}44.10^4$	0,88	0,0013	1,5-2,5
3 palete emailate	10^2	5.10^2	$1{,}7.10^5$	2,3	0,0013	1,5-3
Ramă	2.10^2	5.10^2	-	0,88	0,0013	1,2
Cadru	10^3	10^4	-	1,28	0,0013	1,1-1,3
Ancoră emailată	2.10^2	6.10^2	-	1,28	0,0028	1,3; 1,15; 1,25; 1,1

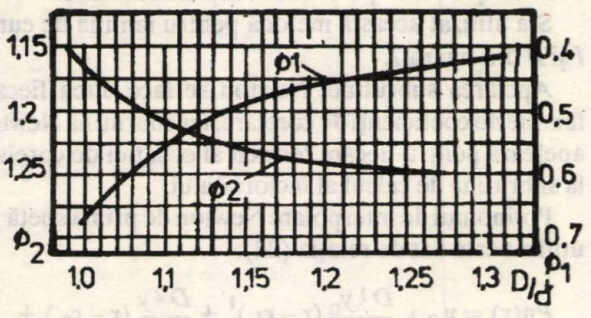


Fig.3. Dependenţa mărimilor 1 şi 2 de raportul D/d.

relaţia (11):

$$Re_{a,max} = 0,4\,(H-h)^{0,58}\,Ga^{0,5}(1-10Ga^{-0,18})^{-0,5}d^{-0,58} \quad (11)$$

$$G_a = \frac{d^3\rho^2 g}{\eta 2} \quad (12)$$

Raza vîrtejului central se calculează cu relaţia (13) [4]:

$$\frac{r_{vc}}{r_a} = \frac{Re_a}{10^3 + 1,6\,Re_a} \quad (13)$$

Debitul de lichid pompat de agitator (capacitatea de pompare) se calculează utilînd relaţia (14):

$$G_v = K_{Gv}\,nd^3 \quad (14)$$

$$K_{Gv} = K_2 \exp[6,9(1+\Psi_1+\Psi_1)] \quad (15)$$

în care constanta K_2 se determină din date experimentale (tabelul 2).

Criteriul Euler pentru amestecare se calculează cu relaţia (16) [3]:

$$Eu_a = 4\,\xi_a K_1 \quad (16)$$

$$K_1 = 0,1\,\Psi_1 2 + 0,222\,\Psi_1\Psi_2 + 0,125\,\Psi_2 2 \quad (17)$$

$$K_1 = (\Psi_1 + \Psi_2)^2 \quad (18)$$

agitator colivie

Se defineşte eficienţa agitatorului (un parametru de comparaţie pentru diferite tipuri de agitatoare) cu relaţia (19):

$$E_f = \frac{K_{Gv}}{E_{ua}} = \frac{G_v\rho n^2 d^2}{N_c} = \frac{Nu}{N_c} \quad (19)$$

Durata de amestecare pentru o omogenizare a amestecului de 87 % este:

$$t_{0,87} = 2,04V\,\bar{r}_m^2\left[\left(\frac{D}{d}\right)^2 - \bar{r}_m^2\right]Gv^{-1}\left(\frac{D}{d}\right)^{-4}] \quad (20)$$

$$t = t_{0,87}\,\exp(2,25\,\mu - 1,9575) \quad (21)$$

în relaţia (20) $\bar{r}_m$ se determină din figura 5 în funcţie de parametrul distribuţiei de viteză Ψ_1.

Descrierea programului de calcul

Programul este structurat [1,5] în patru părţi distincte, denumite proceduri (PROC). Acestea sînt:

. PROC DATE
. PROC INIŢIALIZARE
. PROC CALCUL
. PROC CONDIŢIE

Organigrama programului de calcul se prezintă în figura 4.

Procedura DATE reprezintă un bloc mic în care se citesc valorile coeficientului de rezistenţă hidraulică al agitatorului ξ_a şi constanta K_2 din relaţia (15) pentru toate agitatoarele analizate (tabelul 2).

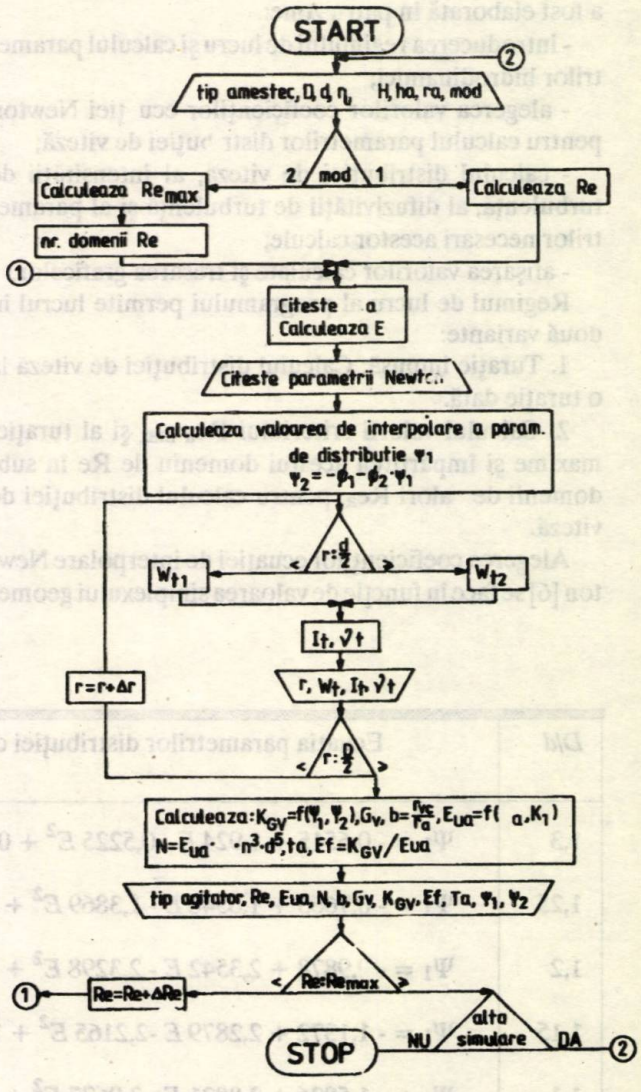


Fig.4. Organigrama programului de calcul.

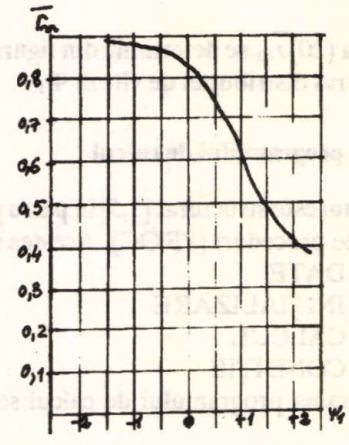


Fig.5. Dependenţa razei r_m funcţie de '.

Procedura INIŢIALIZARE este blocul în care se introduc conversaţional date referitoare la agitator, recipient, proprietăţile fizice ale mediului de amestecare.

Procedura CALCUL reprezintă baza programului şi a fost elaborată în patru zone:

- introducerea regimului de lucru şi calculul parametrilor hidrodinamici;
- alegerea valorilor coeficienţilor ecu ţiei Newton pentru calculul parametrilor distr buţiei de viteză;
- calculul distribuţiei de viteza, al intensităţii de turbulenţă, al difuzivităţii de turbulenţă şi al parametrilor necesari acestor calcule;
- afişarea valorilor calculate şi trasarea graficelor.

Regimul de lucru al programului permite lucrul în două variante:

1. Turaţie impusă: Calculul distribuţiei de viteză la o turaţie dată.

2. Calculul valorii criteriului $Re_{a\ max}$ şi al turaţiei maxime şi împărţirea acestui domeniu de Re în subdomenii de valori Re_a, pentru calculul distribuţiei de viteză.

Alegerea coeficienţilor ecuaţiei de interpolare Newton [6] se face în funcţie de valoarea simplexului geometric D/d şi de funcţia de rezistenţă hidraulică E.

S-a utilizat această metodă pentru familia de curbe *I* şi *II* din figura 2.

Apelarea subrutinei Newton se face după fiecare familie de coeficienţi de corelare, iar subrutina Newton apelează pentru fiecare termen al ecuaţiei de corelare la subrutina de calcul al factorialului.

Polinomul de interpolare Newton de prima speţă [6] utilizat este dat de relaţia (22):

$$Pn(x) = y_0 + \frac{D^1 y_0}{1\,h}(x - x_1)^1 + \frac{D^2 y}{2\,h^2}(x - x_0) + \\ + \ldots + \frac{D^n y}{n\,h^n}(x - x_0)^n \qquad (22)$$

unde n reprezintă puterea generalizată a argumentului.

Tabelul 3 pentru diferenţele finite este alcătuit astfel:

Tabelul 3

x_1	y_i	$D^1 yi$	$D^2 yi$	$D^3 yi$	$D^4 yi$
x_0	y_0				
x_1	y_1	Dy_0			
x_2	y_2	Dy_1	$D^2 y_0$	$D3y_0$	
x_3	y_3	Dy_2	$D^2 y_0$	$D^3 y_0$	
x_4	y_4	Dx_3	$D^2 y_1$		

Valorile diferenţelor finite $D^i y_0$ pentru familia de curbe *I* şi *II* au fost calculate şi tabelate.

Ecuaţiile curbelor din familia de curbe III obţinute printr-o regresie tip polinomială prin metoda celor mai mici pătrate folosind datele din figura 2 sînt date în tabelul 4.

Pentru cele şase ecuaţii de regresie prezentate în tabelul 4, suma abaterilor pătratice medii este cuprinsă între 10^{-2} şi 10^{-3}.

Tabelul 4

D/d	Ecuaţia parametrilor distribuţiei de viteză
1,3	$\Psi_1 = -0{,}6515 + 1{,}924\,E - 0{,}5225\,E^2 + 0{,}1158\,E^3 - 9{,}27.10^{-3}\,E^4$
1,25	$\Psi_1 = -0{,}7665 + 1{,}6546\,E - 1{,}3869\,E^2 + 0{,}7192\,E^3 - 0{,}1984\,E^4 + 2{,}7.10^{-2}\,E^5 + 1{,}441.10^{-3}\,E^6$
1,2	$\Psi_1 = -0{,}9878 + 2{,}3542\,E - 2{,}3298\,E^2 + 1{,}2676\,E^3 - 0{,}353\,E^4 + 0{,}0478\,E^5 - 2{,}503.10^{-2}\,E^6$
1,15	$\Psi_1 = -1{,}1372 + 2{,}2879\,E - 2{,}2165\,E^2 + 1{,}1855\,E^3 - 0{,}338\,E^4 + 0{,}0471\,E^5 - 0{,}00253\,E^6$
1,1	$\Psi_1 = -1{,}5826 + 2{,}8821\,E - 3{,}0677\,E^2 + 2{,}211\,E^3 - 0{,}7616\,E^4 + 0{,}1195\,E^5 - 6{,}93.10^{-3}\,E^6$
1,05	$\Psi_1 = -2{,}477 + 2{,}955\,E - 1{,}8346\,E^2 + 0{,}667\,E^3 - 0{,}1327\,E^4 + 0{,}0134\,E^5 - 5{,}437.10^{-4}\,E^6$

Rezultate şi discuţii

Simularea s-a efectuat pentru toate tipurile de agitator în următoarele condiţii:

a) $D = 150$ mm

$\frac{H}{D} = 1; \frac{h}{d} = 1$; lichid : apă la 20°C

b) Aceleaşi condiţii ca la punctul a), dar lichidul din recipient s-a considerat glicerina 100% la 20°C.

Rezultatele au fost prelucrate grafic şi sînt prezentate în figurile 6 - 11.

S-au realizat simulări la aceleaşi turaţii, în aceleaşi condiţii geometrice, schimbîndu-se doar tipul de agitator pentru a se permite compararea rezultatelor.

- Se observă că pentru acelaşi tip de agitator, cu creşterea turaţiei, creşte şi viteza tangenţială maximă.

Viteza maximă se menţine la aceeaşi valoare a razei pentru un agitator dat (în zona I, din figura 1).

Agitatorul tip colivie realizează vitezele tangenţiale cele mai mari la turaţie constantă, comparativ cu celelalte tipuri de agitatoare (fig.6).

Pentru agitatoarele lente, profilul de viteză este mai aplatizat, dar are aceeaşi formă cu cel de la agitatorul rapid figurile 7,8 şi 9.

În figura 10 se observă că pentru agitatorul turbină deschisă turaţia n = 2,58 rot/s, la simularea în condiţiile a) şi b), viteza tangenţială are valori mai mici pentru glicerină, în timp ce maximumul se deplasează spre valori mai mici ale razei (influenţa viscozităţii asupra profilului de viteză).

În figura 11 se compară cu ajutorul relaţiei (19) diferitele tipuri de agitatoare.

Interesant de semnalat este că agitatorul turbină deschisă (agitator de turbulenţă) prezintă o eficienţă maximă la un $Re_a = 2.10^5$. Se poate explica acest fapt prin apariţia şi dezvoltarea vîrtejului central, care se apropie de agitator, acesta începînd să lucreze în regim de cavitaţie.

Agitatorul colivie are eficienţa cea mai bună la fel ca şi viteza tangenţială maximă. Acest tip de agitator poate fi considerat un agitator de pompare, dar şi de turbulenţă.

În figura 12 s-a reprezentat capacitatea de pompare în funcţie de criteriul Re_a. Se vede că, într-adevăr, agitatorul colivie este un agitator de pompare, putîndu-se ordona descrescător după G_v, tipurile de agitatoare rapide prezentate.

Durata de amestecare calculată cu relaţiile (20) şi (21) şi reprezentată grafic în figura 13 în funcţie de acelaşi criteriu Re_a, confirmă concluziile trase anterior referitor la agitatorul colivie (durata de amestecare cea mai mică la aceeaşi valoare a criteriului Re_a).

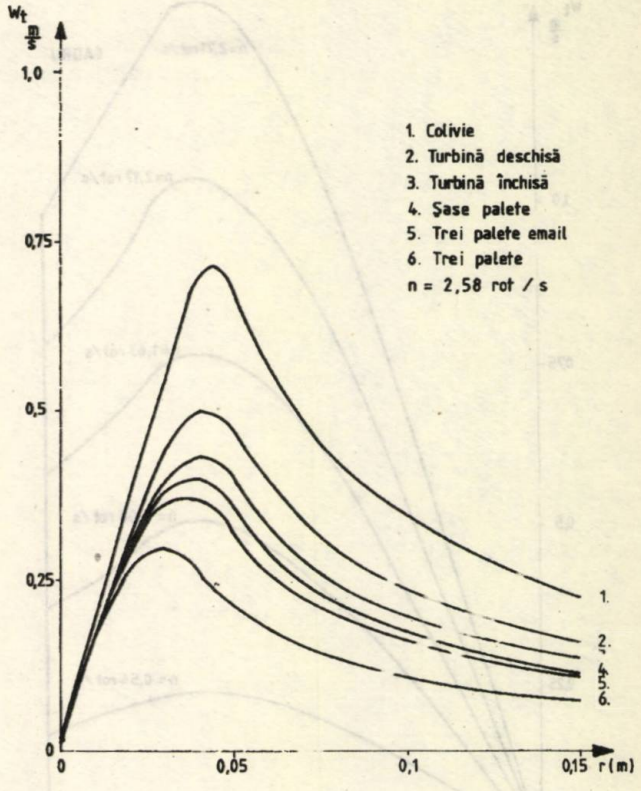


Fig.6. Comparaţia profilului de viteză pentru diferite agitatoare.

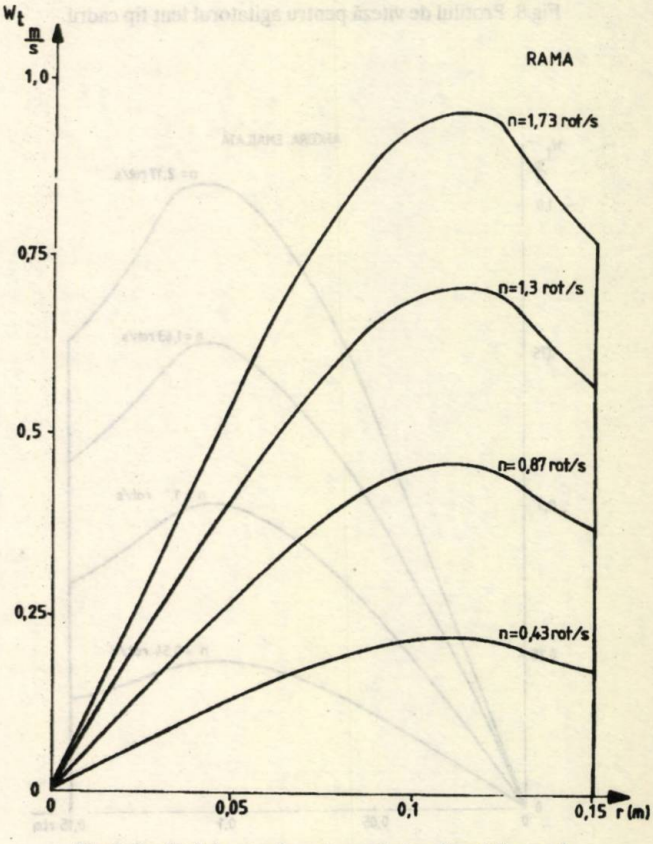


Fig.7. Profilul de viteză pentru agitatorul lent tip ramă.

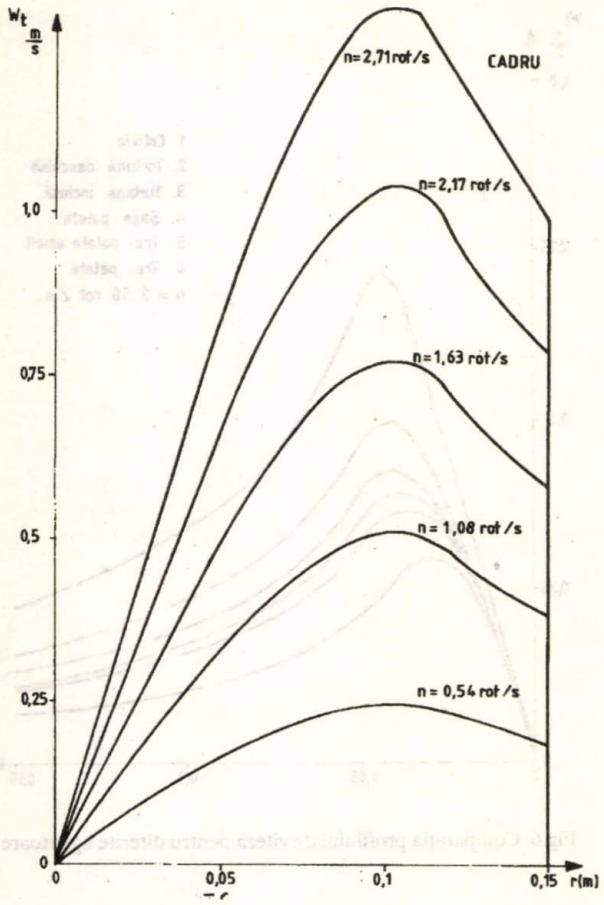


Fig.8. Profilul de viteză pentru agitatorul lent tip cadru.

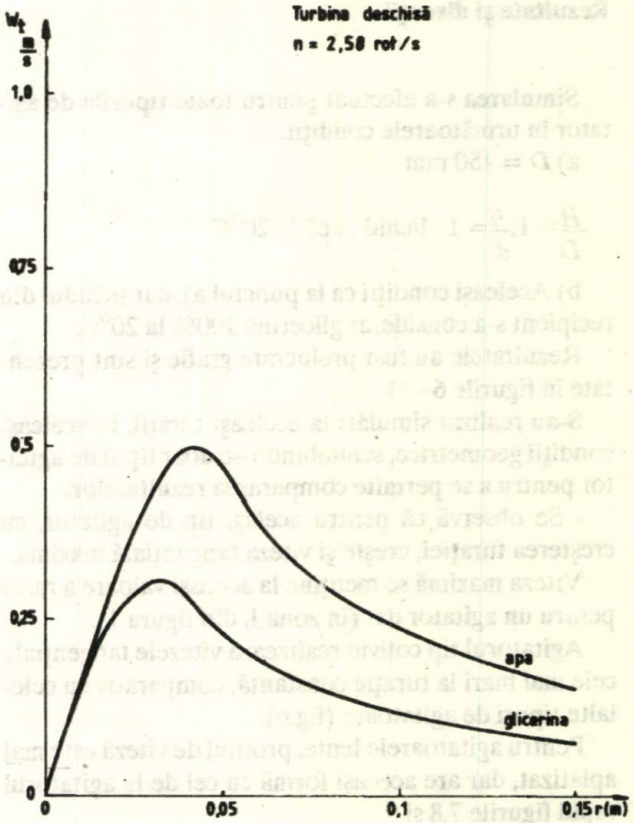


Fig.10. Influenţa viscozităţii mediului asupra profilului de viteză.

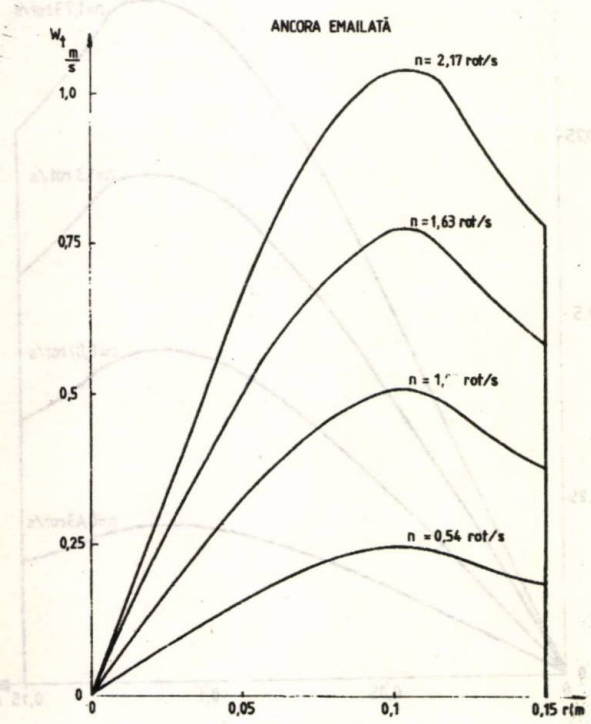


Fig.9. Profilul de viteză pentru agitatorul lent tip ancoră emailată.

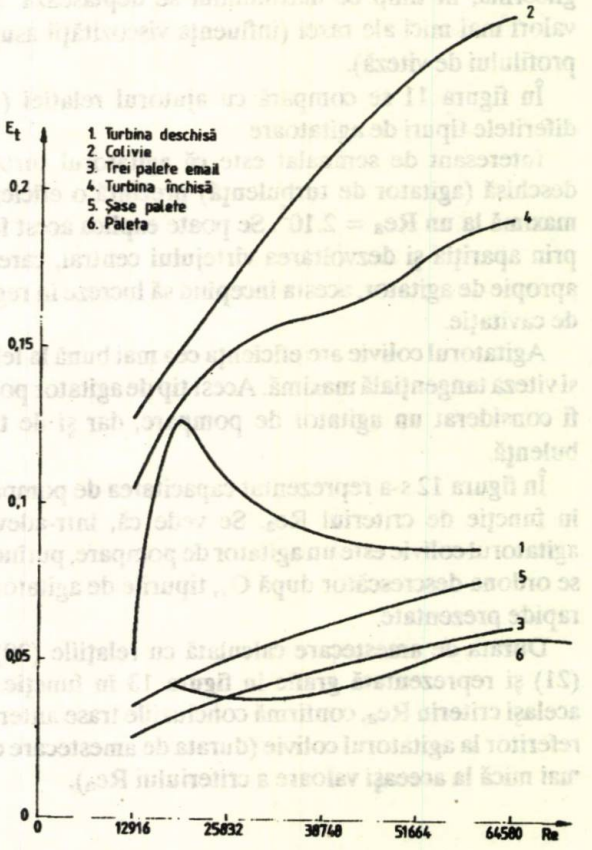


Fig.11. Eficienţa agitatoarelor rapide.

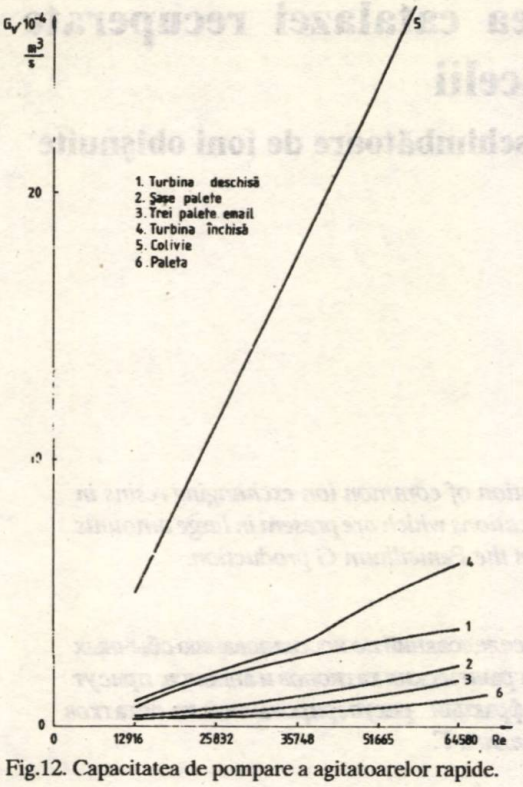


Fig.12. Capacitatea de pompare a agitatoarelor rapide.

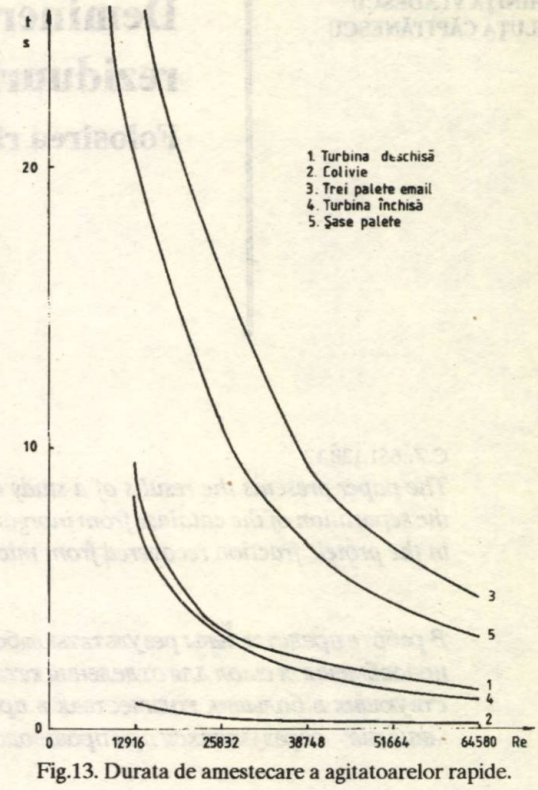


Fig.13. Durata de amestecare a agitatoarelor rapide.

Concluzii

Pe baza unui model matematic din literatură se prezintă un algoritm de dimensionare tehnologică a dispozitivelor mecanice de amestecare care funcţionează în recipiente neşicanate.

Programul de calcul poate fi utilizat atît în proiectarea dispozitivelor de amestecare, cît şi în alegerea unui anumit tip de agitator în funcţie de scopul dorit.

Pentru o siguranţă în utilizare se impune verificarea experimentală a valorilor coeficienţilor ξ_a şi K_2 (simulările au fost efectuate cu date din literatură [1, 3]).

Lista de notaţii

w_t - viteza tangenţială, m/s;
z - coordonata pe înălţimea recipientului, m;
r - raza curentă, m;
d - diametrul agitatorului, m;
s - diametrul recipientului, m;
n - turaţia agitatorului, rot/s;
$\Psi_{1,2}$ - parametrii distribuţiei de viteză, adimensionali;
E - funcţia de rezistenţă hidraulică a agitatorului, adimensională;
φ - parametru de umplere, adimensional;
ξa - coeficient de rezistenţă hidraulică locală a agitatorului, adimensional;
n_a - numărul de agitatoare montate pe acelaşi ax;
Re_a - criteriul Reynolds pentru amestecare;
$\Phi_{1,2}$ - parametrii de legătură între 1 şi 2 pentru agitatoarele lente, adimensionali;
H - înălţimea lichidului din recipient;
$Re_{a,max}$ - valoarea maximă a criteriului Reynolds pentru amestecare;
h - distanţa agitatorului faţă de fundul recipientului, m;
Ga - criteriul Galilei;
r_{vc} - raza vîrtejului central, m;
r_a - raza agitatorului, m;
Gv - debitul de lichid pompat (capacitate de pompare), m^3/s;
K_{Gv} - constanta de debit adimensională;
K_2 - constanta specifică fiecărui tip de agitator, adimensională;
Eu_a - criteriul lui Euler pentru amestecare;
K_1 - constanta adimensională, funcţie de parametrii distribuţiei de viteză, 1, 2.
Ef - eficienţa agitatorului;
N_u - puterea utilă a agitatorului, W;
N_c - puterea consumată de agitator, W;
$t_{0,87}$ - durata de amestecare pentru o omogenizare de 87%;
V - volumul de lichid din recipient, m^3;
r_m - raza adimensională;
μ - gradul de omogenizare, adimensional.

Bibliografie

1. x x x Beta Basic 1.8, Betasoft, London, 1984.
2. Braginski: Teor. osnovî thim,tehnol.l, nr.5, 1967.
3. VALILŢOV,E.A. V G U Sakov "Apparatî dlia peremeşcivaniia jidkih sred", Leningrad, 1979.
4. NAGATA,S., "Mixing Principles and Applications" 1975.
5. x x x Beta Basic 3.0, Betasoft, London, 1975.
6. IORDACHE,O., "Metode matematice în ingineria chimică", litо, I.P.B., 1982.

Intrat în redacţie: 24. VII. 1990.

LUMINIŢA VLĂDESCU
STELUŢA CĂPITĂNESCU

Demineralizarea catalazei recuperate din reziduuri de micelii

Folosirea răşinilor schimbătoare de ioni obişnuite

C.Z.:661.138.12

The paper presents the results of a study on the utilization of common ion exchanging resins in the separation of the catalase from inorganic ions and cations which are present in large amounts in the proteic fraction recovered from micelle wastes in the Penicillium G production.

В работе представлены результаты лабораторных исследований по использованию обычных ионообменных смол для отделения каталазы от неорганических катионов и анионов, присутствующих в больших количествах в проитеновой фракции рекуперированной из остатков мицелие образующихся при производстве пенициллина Г.

Fracţiunea proteică separată din reziduurile de micelii de la fabricarea penicilinei G [1] este alcătuită din 20% componente organice şi 80% constituenţi anorganici.

În vederea valorificării ulterioare a unor proteine şi aminoacizi este necesară purificarea fracţiunii proteice prin îndepărtarea încărcăturii minerale şi a substanţelor neproteice [1, 2].

Schimbătorii de ioni sînt folosiţi pentru purificarea şi separarea proteinelor pe baza punctelor lor izoelectrice caracteristice. Acestea (pH_i) se situează în domeniul de pH 4-7 [3, 4].

Proteinele posedă molecule de dimensiuni mari, masa lor moleculară fiind mai mare de 5000. Deci, ele nu vor putea pătrunde în interiorul răşinilor schimbătoare de ioni, care permit numai accesul compuşilor cu masă moleculară de pînă la 300.

Răşinile schimbătoare de ioni obişnuite, datorită restricţiilor impuse prin dimensiunea mică a golurilor din reţea, manifestă o capacitate de schimb redusă pentru proteine, dar mare pentru ionii anorganici [5].

În această lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor la nivel de laborator, privind folosirea răşinilor schimbătoare de ioni obişnuite pentru separarea catalazei de cationii şi anionii anorganici prezenţi în cantitate mare în fracţiunea proteică recuperată din reziduurile de micelii de la fabricarea penicilinei G [1].

Conf. dr. chim. LUMINIŢA VLĂDESCU, Universitatea - Bucureşti. Facultatea de Chimie.
Chim. STELUŢA CĂPITĂNESCU, Uzina de Medicamente - Bucureşti.

Partea experimentală

Materiale şi aparate.

- Răşini schimbătoare de anioni Vionit AT-1, Vionit AS-1 şi Vionit AS-14.
- Răşini schimbătoare de cationi Vionit CS-3, Vionit CC-1 şi Vionit CC-21.
- Soluţie de HCl 6M.
- Soluţie de NaOH 4%.
- Soluţie de $KMnO_4$ 0,1N cu factor cunoscut.
- Soluţie de H_2O_2 0,1M cu factor cunoscut.
- Soluţie de H_2SO_4 20%.
- Reactiv Folin - Ciocâlteu [6].
- Reactiv alcalin de cupru [6].
- Spectrometru SPEKOL Karl Zeiss-Jena.
- Agitator mecanic.

Soluţiile şi solidele care conţineau catalază au fost caracterizate prin măsurarea activităţii enzimatice (A.E) şi a conţinutului de proteină (C.P). Pentru produsele aflate în stare solidă s-a calculat şi activitatea specifică (A.S). Determinarea activităţii enzimatice a catalazei s-a realizat prin metoda [7] care constă în titrarea cu soluţie de $KMnO_4$ a excesului de H_2O_2 neconsumat de enzimă după stoparea reacţiei prin adăugare de H_2SO_4 la 30s de la începerea ei.

Conţinutul proteic s-a determinat spectrometric prin metoda Lowry [6].

Experienţele de schimb ionic s-au efectuat prin două metode: statică şi dinamică.

În acest scop s-au folosit coloane de sticlă de 10 cm sau 20 cm lungime şi diametrul de 1 cm, prevăzute la

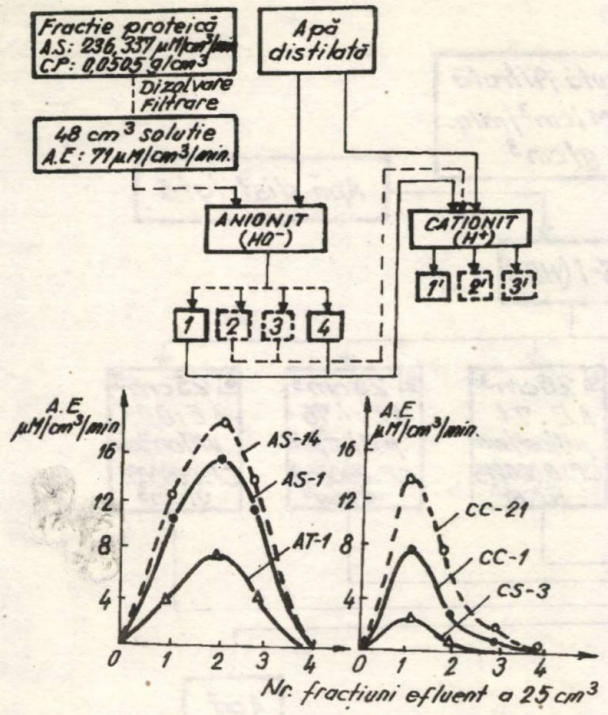


Fig.1. Reprezentarea schematică a modului de lucru şi a rezultatelor obţinute folosind răşini schimbătoare de ioni pentru demineralizarea catalazei recuperate din reziduuri de micelii:
---- fracţiuni principale; _____ fracţiuni secundare, folosite ca ape de spălare.

partea inferioară cu un robinet, iar la partea superioară cu o pîlnie picătoare cu ştif şi, respectiv, un agitator mecanic.

S-a lucrat cu răşinile schimbătoare de anioni în formă ionică HO^- şi cu răşinile schimbătoare de cationi în forma ionică H^+.

Răşinile au fost purificate şi activate cu HCl 6M, spălate cu apă distilată pînă la reacţie negativă pentru ionii Cl^-. Anioniţii au fost trecuţi apoi în forma ionică HO^- cu ajutorul unei soluţii de NaOH 4%, după care au fost spălaţi cu apă distilată pînă cînd *p*H-ul soluţiei efluent a devenit egal cu *p*H-ul apei [8].

Pentru a evita degradarea proteinelor în mediu acid, s-a trecut totdeauna soluţia, mai întîi prin schimbătorul de anioni şi apoi prin schimbătorul de cationi.

Rezultate şi discuţii

1. Alegerea răşinilor schimbătoare de ioni.

În cadrul acestei prime etape de lucru s-au folosit, în experienţele de schimb ionic pe coloană, soluţii preparate din fracţiunea proteică solidă recuperată din soluţiile brute obţinute din reziduuri de micelii, aplicînd procedeul [1].

Probele supuse demineralizării au fost obţinute prin dizolvarea a 0,5050 g de fracţiune proteică solidă (cu un conţinut de 80% substanţe minerale şi 20% substanţe organice) în 50 cm^3 apă distilată. Înainte de trecerea prin coloană, suspensia a fost filtrată şi apoi soluţiei i s-au determinat A.E şi C.P. 48 cm^3 din această soluţie s-au trecut prin coloana cu răşină schimbătoare de anioni cu viteză de 0,4 cm^3/min. Efluentul obţinut de la trecerea probei şi de la spălarea coloanei cu apă distilată s-a colectat în patru fracţiuni de cîte 25 cm^3.

Fracţiunile 2 şi 3 care au prezentat cea mai mare activitate enzimatică s-au trecut în continuare prin coloana cu cationit, iar fracţiunile 1 şi 4 au fost folosite ca prime ape de spălare a acestei coloane. În continuare s-a spălat coloana de cationit cu apă distilată.

În final s-au colectat la capătul bateriei de coloane 50 cm^3 soluţie de catalază demineralizată cu o activitate enzimatică mult mai mare decît a probei luate în lucru.

După cum se vede în figura 1 folosirea răşinilor schimbătoare de ioni slab bazice şi slab acide este mai eficientă decît lucrul cu răşini puternic acide şi puternic bazice. Utilizarea schimbătorilor de ioni macroporoşi (AS-14 şi CC-21) a condus la cele mai bune rezultate.

În continuare s-a lucrat numai cu ioniţi slabi, cu structură normală şi macroporoasă.

2. Recuperarea catalazei din soluţii brute obţinute din reziduuri de micelii, folosind coloane cu răşini schimbătoare de ioni.

S-au supus experienţelor de schimb ionic volume de soluţie brută, obţinută prin procedeul [1] din reziduuri de micelii de la fabricarea penicilinei G.

S-a lucrat în modul descris la punctul 1. Toate fracţiunile, influent şi efluent, au fost caracterizate prin determinarea activităţii enzimatice şi a conţinutului de proteină.

Pentru separarea soluţiei brute de materialele solide, care o impurifică, s-au folosit două procedee: filtrarea pe o pîlnie Büchner cu hîrtie de filtru bandă albastră şi, respectiv, centrifugarea.

În figura 2 sînt reprezentate schematic modul de lucru şi rezultatele obţinute în fiecare etapă din procesul de demineralizare a unei soluţii brute filtrate. Catalaza conţinută în soluţia purificată prin schimb ionic a fost precipitată cu acetonă, în raport 1:1, răcită la -10°C, şi s-a lăsat precipitatul la rece 30 min, pentru stabilizare. După centrifugare timp de 10 min la o turaţie de 650 rot/min, s-a obţinut catalază solidă de culoare brun-verzui.

Pentru a verifica dacă în urma precipitării şi centrifugării s-a separat întreaga cantitate de catalază, supernatantul obţinut a fost supus unei operaţii de precipitare cu acetonă în aceleaşi condiţii de lucru. De data aceasta, s-a observat formarea precipitatului cînd s-a ajuns la raport soluţie: acetonă = 1:3; reziduul alb format nu a prezentat activitate enzimatică.

S-a repetat experimentul folosind ca materie primă soluţie brută obţinută din reziduuri de micelii, după centrifugare (fig.3). S-a constatat că prin înlocuirea operaţiei de filtrare cu centrifugarea se realizează o creştere a activităţii enzimatice şi anume: 252,9 $\mu M/cm^3$/min la un conţinut de proteină de 0,0060g/cm^3 faţă de 183,33 $\mu M/cm^3$/min la un conţinut de proteină de 0,0270g/cm^3, cît avea soluţia filtrată.

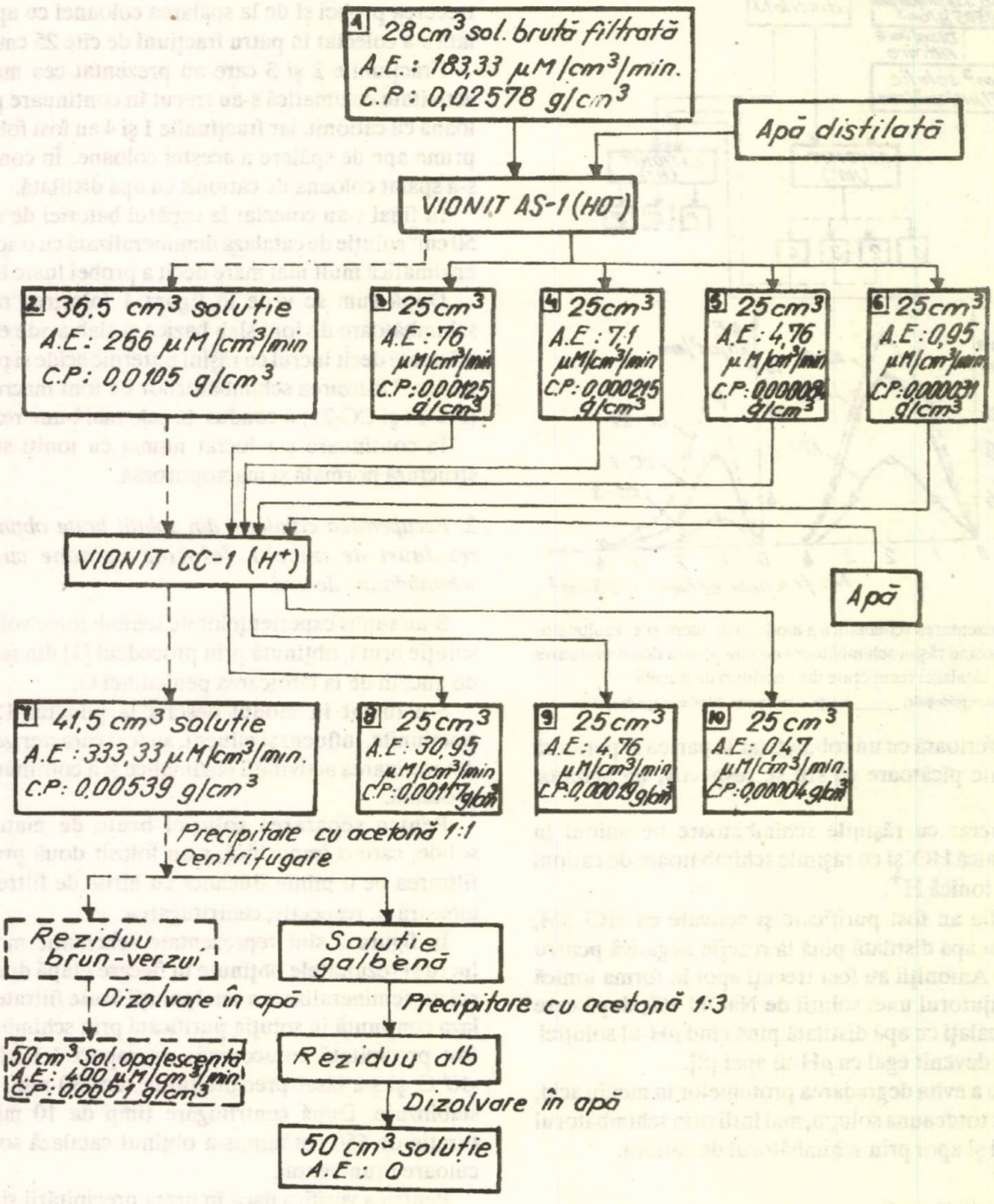


Fig.2. Reprezentarea schematică a modului de lucru şi a rezultatelor obţinute folosind răşini schimbătoare de ioni slab acide şi slab bazice pentru demineralizarea soluţiei brute recuperate din reziduuri de micelii, după filtrare:
____ fracţiuni principale; _____ fracţiuni secundare.

La sfîrşitul procesului, reprezentat schematic în fig.3, s-a obţinut catalază solidă cu activitate enzimatică superioară celei recuperate direct prin precipitare cu acetonă din soluţia brută centrifugată [1, 2], în absenţa etapei de demineralizare cu răşini schimbătoare de ioni şi cu conţinut mineral foarte scăzut.

S-a recuperat catalaza prin precipitare cu acetonă, centrifugare şi decantare, numai din primele două soluţii-efluent de la ultima coloană. Celelalte soluţii-efluent conţin catalază în cantitate mică şi se vor folosi ca ape de spălare a coloanelor într-un nou ciclu de demineralizare.

3. Recuperarea catalazei din soluţii brute centrifugate folosind agitarea cu răşini schimbătoare de ioni.

Într-un pahar Berzelius s-au introdus 15 cm^3 răşină schimbătoare de cationi slab acidă în formă ionică H^+ şi 15 cm^3 răşină slab bazică în forma ionică HO^- activate şi umflate în apă. Acestea au fost puse în contact cu 20 cm^3 soluţie brută centrifugată. S-a agitat amestecul cu ajutorul unui agitator mecanic cu tijă cu palete de sticlă, timp de o oră.

Soluţia s-a separat de răşină prin decantare şi filtrare pe o pîlnie Büchner. Cei 20 cm^3 de filtrat s-au supus

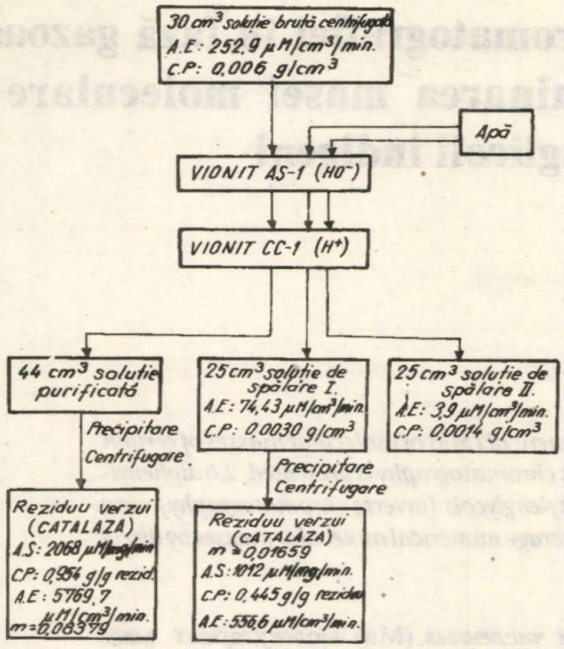


Fig.3. Reprezentarea schematică a modului de lucru şi a rezultatelor obţinute folosind răşini schimbătoare de ioni slab acide şi slab bazice, pentru demineralizarea soluţiei brute, recuperate din reziduuri de micelii, după centrifugare.

precipitării, cu acetonă, şi centrifugării. În final s-au obţinut 0,023g de reziduu verzui cu o activitate enzimatică de 2276 μM/cm^3/min la un conţinut de proteină de 0,9565 g/g reziduu.

Amestecul de răşini rămas pe pîlnie a fost trecut cantitativ în pahar, s-a adăugat apă distilată, s-a agitat şi s-a filtrat din nou soluţia. Primii 25 cm^3 de apă de spălare au avut un conţinut redus de catalază pus în evidenţă prin activitatea enzimatică de 63,52 μM/cm^3/min. Acest volum, împreună cu încă 25 cm^3 obţinuţi în mod analog s-au folosit în loc de apă distilată pentru spălarea răşinii în ciclul următor de demineralizare.

Concluzii

Folosirea răşinilor schimbătoare de ioni permite separarea catalazei, existente în soluţiile brute obţinute plecînd de la reziduuri de micelii rezultate de la fabricarea penicilinei G, de încărcătura minerală foarte mare a acestora [1].

Catalaza separată apoi prin precipitare cu acetonă şi centrifugare are o activitate enzimatică mult mai mare şi un conţinut mineral cu mult mai redus decît produsul obţinut prin precipitare direct din soluţia brută.

Demineralizarea se poate realiza, atît folosind baterii de cîte două coloane: una cu răşină schimbătoare de anioni slab bazică în forma ionică HO^- şi una cu răşină schimbătoare de cationi slab acidă în forma ionică H^+, cît şi agitînd soluţia brută în contact cu un amestec din cele două tipuri de răşini.

Ultimele soluţii rezultate de la spălarea răşinilor, care au un conţinut redus de catalază, se valorifică prin folosirea lor ca ape de spălare în ciclurile următoare de demineralizare.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU,T., FĂRĂIANU,C., BARON,E., POPA,E., RĂDULESCU,S., VLĂDESCU,L., CIUCU,A. şi IONESCU,S., "Procedeu de obţinere a catalazei", Brevet RO, 92899, 1987.
2. CONSTANTINESCU,T., BARON,E., FĂRĂIANU,C., POPA,E., RĂDULESCU,S., VLĂDESCU,L., CIUCU,A. şi IONESCU,S., Rev.Chim. (Bucureşti),42, nr.1-3, 1991, p.38..
3. OLSON,D.C., SCHMIDT,G.V. şi SLAVIN,W., Chromatogr. Newsl., 7, nr.22, 1979.
4. TĂNASE,I., "Tehnica cromatografică. Aminoacizi, proteine,acizi nucleici", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1967, p.36, şi p.81.
5. VLĂDESCU,L., "Chimie analitică. Metode de separare în biochimie", Centrul de multiplicare al Universităţii Bucureşti, 1987,p.86.
6. MITRICĂ-KONDI,N., "Laboratorul clinic. Biochimie", Ed.Medicală, Bucureşti, 1981. p.178.
7. MITRICĂ-KONDI,N., "Laboratorul clinic. Biochimie", Ed.Medicală, Bucureşti,1981, p.284.
8. VLĂDESCU,L. şi CAZACU,I.C., "Chimie analitică şi analiza instrumentală. Metode de separare", Centrul de multiplicare al I.P.B, Bucureşti, 1989, p.54.

Intrat în redacţie: 16. V. 1990.

MARIANA NIŢĂ
ELENA NEGOESCU
GEORGETA CHIRIAC
MARIETA BOTEA

Aplicaţii ale cromatografiei în fază gazoasă pentru determinarea masei moleculare a unòr polietilenglicoli indigeni

C.Z.:543.544:678.674

The determination of the average weight (Mp) and numerical (Mn) of molecular masses of certain indigenous polyethylenglycols by direct and inverse gas chromatography is presented. 2,6 diphenyl-phenylene oxide (direct chromatography) and polyethylenglycols (inverse chromatography) were used as Tenax stationary phases. The values for the average numerical molecular masses by direct and inverse gas chromatography are comparable.

Описано определение средхих весовых (Mp) *и численных* (Mn) *молекулярных масс нескольких отечественных полиэтиленгликолей при помоши прямой и "обратной" газовой хроматографии. В качестве станционатрых фаз были использованы Тенакс (2,6 - дифенил-п-фениленоксид) (прямая хроматография) и полэтиленгликоли ("обратная" хромато графия). Значения средних молекулярных масс в численном выражении, полученные при помощи прямой и " обратной" газовой хроматографии, являются сравнимыми.*

Masa moleculară a polietilenglicolilor este diferită în funcţie de procesul de fabricaţie. În general, din procesul de fabricaţie rezultă amestecuri de polietilenglicoli a căror masă moleculară variază între 400 – 100 000. Identificarea şi analiza polietilenglicolilor, ca şi determinarea maselor moleculare constituie, deci, o problemă foarte importantă.

Alături de alte metode, ca: viscozimetria, cromatografia de gel prin permeaţie, tonometria, studii de IR şi RMN [1–3], cromatografia în fază gazoasă a fost utilizată, cu rezultate comparabile, pentru analiza polietilenglicolilor cu mase moleculare în domeniul 300-4000 [1–7].

La început, cromatografia în fază gazoasă a fost folosită pentru analiza polietilenglicolilor cu mase moleculare sub 400, prin injecţie directă [4–6] sau după derivatizare [5–7].

Sid Ahmed Taleb-Bendiab şi colab. [1] au propus, pentru analiza prin cromatografie în fază gazoasă a polietilenglicolilor, utilizarea unei faze staţionare rezistente la temperatură înaltă Tenax AKZO (2,6-difenil-*p*-fenilenoxid). Această fază staţionară a permis să se injecteze polietilenglicoli cu masa moleculară 200-600 fără o esterificare prealabilă.

Tot Sid Ahmed Taleb-Bendiab şi colab. [2–3] au propus determinarea maselor moleculare ale amestecurilor de polietilenglicoli cu mase moleculare mai mici de 4000 prin cromatografie în fază gazoasă "inversă", utilizînd polietilenglicolii ca faze staţionare.

În această lucrare, autorii îşi propun să continue caracterizarea polietilenglicolilor indigeni 200-1500 realizată prin cromatografie pe strat subţire şi cromatografie în fază gazoasă [8] şi să prezinte determinarea prin cromatografie în fază gazoasă a masei moleculare şi repartiţiei masei moleculare.

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Cromatografia în fază gazoasă

Determinările prin cromatografie în fază gazoasă au fost realizate cu un cromatograf de gaze Perkin Elmer, model F 7, dotat cu detector cu ionizare în flacără, în condiţiile de operare menţionate în tabelul 1.

1. Identificarea compuşilor din amestecurile de polietilenglicoli

Compuşii din amestecurile de polietilenglicoli indigeni au fost identificaţi prin compararea entalpiilor standard de desorbţie, determinate prin cromatografie în fază gazoasă, în regim izoterm de temperatură (tabelul 1), cu valorile menţionate în literatură [1, 9]. Entalpiile-standard de desorbţie au fost calculate din timpii de reţinere relativi, determinaţi experimental, cu relaţia propusă de Sid Ahmed Taleb-Bendiab şi colab.[1].

Ing. MARIANA NIŢĂ şi ing. GEORGETA CHIRIAC, Institutul de Cercetări Chimice - Bucureşti. Secţia Brazi.
Ing. ELENA NEGOESCU şi chim. MARIETA BOTEA, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică - Bucureşti.

2. *Analiza cantitativă a amestecurilor de polietilenglicoli*

Analiza cantitativă a fost efectuată în condiţii de operare diferite, în funcţie de masa moleculară a polietilenglicolului. Pentru polietilenglicolul 200 s-au utilizat condiţiile *A* (tabelul 1), iar pentru polietilenglicolii 400,600 condiţiile *B* (tabelul 1).

Tabelul 1

CONDIŢII DE LUCRU UTILIZATE LA SEPARAREA PRIN CROMATOGRAFIE ÎN FAZĂ GAZOASĂ A POLIETILENGLICOLILOR INDIGENI 200,400,600

Caracteristici	Condiţii A	Condiţii B
Coloana cromatografică:		
- material	oţel inoxidabil	
- lungime, m	1,00	0,50
- diametru, mm	2,00	2,00
Umplutură cromatografică:		
- faza staţionară	Tenax	
- granulaţie	80-100 mesh	
Condiţii de separare:		
- temperatura coloanei	izoterm 140°C	
	regim programat de temperatură	
	180-350°C	150-350°C
	cu viteză de programare 10°C/min	
- temperatura injectorului	350°C	
- gaz purtător	azot	
- debit gaz purtător, ml/min	55	28
- cantitate probă, μl	0,60	
- viteza hîrtiei, mm/min	10,00	

a. Determinarea factorilor de răspuns ai detectorului.

S-au determinat factorii de răspuns ai detectorului pentru compuşii unui polietilenglicol 200 cu compoziţia cunoscută. S-a considerat factorul de răspuns pentru tetraetilenglicol egal cu 1 şi s-au calculat factorii de răspuns pentru fiecare compus relativ la tetraetilenglicol. S-a reprezentat grafic variaţia factorilor de răspuns relativi ai detectorului pentru fiecare compus în funcţie de masa moleculară. Din variaţia lineară obţinută, comparabilă cu datele de literatură [2], s-au determinat factorii de răspuns ai detectorului relativ la tetraetilenglicol pentru compuşii cu masă moleculară mai mică decît tetraetilenglicol. Valorile factorilor de răspuns ai detectorului obţinute pentru compuşii din polietilenglicol 200 au fost prezentaţi în tabelul 2 comparativ cu valorile din literatură [2].

Făcîndu-se aproximaţia, utilizată şi de alţi autori [1–3], că factorii de răspuns ai detectorului sînt aproximativ constanţi pe întreg domeniul de concentraţie ai compuşilor din probe, s-au utilizat pentru calculul concentraţiei compuşilor din polietilenglicolii indigeni 200,400,600, factorii de răspuns determinaţi experimental, prezentaţi în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE FACTORILOR DE RĂSPUNS AI DETECTORULUI RELATIV LA TETRAETILENGLICOL

Compus	Factori de răspuns	
	experimentali	literatură [2]
Dietilenglicol	0,80	0,80
Trietilenglicol	0,92	0,90
Tetraetilenglicol	1,00	1,00
Pentaetilenglicol	1,09	1,10
Hexaetilenglicol	1,17	1,20
Heptaetilenglicol	1,26[x]	1,30
Octaetilenglicol	1,35[x]	1,40
Nonaetilenglicol	1,44[x]	1,50
Decaetilenglicol	1,54[x]	1,60
Undecaetilenglicol	1,72[x]	1,70
Dodecaetilenglicol	1,81[x]	1,80
Tridecaetilenglicol	1,94[x]	1,90

[x] Extrapolat din variaţia lineară

b. Calcularea compoziţiei

Concentraţiile în procente greutate (%gr) au fost calculate cu relaţia (1)şi în procente molare (%n), cu relaţia (3) [9]:

$$\%g_i = \frac{A_i f_i}{\Sigma A_i f_i} 100 \qquad (1)$$

unde: A_i este aria cromatografică a compusului *i* calculată cu relaţia (2);

f_i - factorul de răspuns al detectorului pentru compusul *i* relativ la tetraetilenglicol (tabelul 2);

$$A = h.b_{1/2h} \qquad (2)$$

unde: *h* este înălţimea vîrfului cromatografic;

$b_{1/2h}$ - lăţimea vîrfului cromatografic la jumătatea înălţimii;

$$\%n = \frac{N_i}{\Sigma N_i} 100 \qquad (3)$$

unde: N_i este numărul de moli ai compusului *i* calculat cu relaţia (4) [10];

$$N_i = \frac{\%g_i}{M_i} \qquad (4)$$

unde: M_i este masa moleculară a compusului *i*

Compoziţia pentru polietilenglicolii indigeni 200,400,600 este prezentată în tabelul 4.

c. Calcularea maselor moleculare medii

Masele moleculare medii gravimetrice ($\overline{M}_g$) şi numerice ($\overline{M}_n$) au fost calculate cu relaţiile (5) şi (6) [9]:

Tabelul 3

COMPOZIŢIA POLIETILENGLICOLILOR INDIGENI

	M	106	150	194	238	282	326	370	414	458	502	546	590
Polietilenglicol 200	%g	6,5	29,2	38,3	21,3	3,8	-	-	-	-	-	-	-
	%g	10,8	35,0	35,5	16,4	2,3	-	-	-	-	-	-	-
Polietilenglicol 400	%g	-	-	1,7	3,1	6,0	14,6	28,1	27,3	13,9	5,2	-	-
	%g	-	-	3,3	4,3	7,9	16,7	28,3	24,2	10,2	3,7	-	-
Polietilenglicol 600	%g	-	-	0,7	1,2	5,00	7,0	9,5	13,8	18,6	15,8	15,7	12,8
	%g	-	-	1,6	2,2	7,7	9,2	11,1	14,3	17,5	13,5	13,4	9,4

$$\overline{M}_g = \Sigma \%g_i M_i \qquad (5)$$

$$\overline{M}_n = \frac{N_i M_i}{\Sigma N_i} \qquad (6)$$

unde: mărimile g_i, M_i, N_i au semnificaţiile menţionate anterior.

Masele moleculare medii gravimetrice ($\overline{M}_g$) şi numerice ($\overline{M}_n$) determinate prin cromatografie în fază gazoasă sînt prezentate în tabelul 4.

Cromatografia în fază gazoasă "inversă"

Determinările prin cromatografie în fază gazoasă "inversă" au fost realizate cu un cromatograf de gaze Carlo Elba ATC/f cu detector cu conductibilitate termică în condiţiile de operare menţionate în tabelul 5.

Masele moleculare medii numerice ale polietilenglicolilor indigeni au fost calculate cu relaţia (7) propusă de Sid Ahmed Bendiab şi colab. [3] pe baza variaţiei timpilor de reţinere relativi ai unor alcooli alifatici:

$$\frac{t_r - t_g}{t_g} = A M_n^a \qquad (7)$$

unde: t_g este timpul de reţinere determinat experimental pentru metan;

t_r - timpul de reţinere determinat experimental pentru alcoolul alifatic inferior;

A şi a - constante caracteristice alcoolului. Pentru calcul s-au utilizat valorile determinate de Sid Ahmed Taleb-Bendiab şi colab. [2] pentru metanol, etanol, propanol şi polietilenglicoli în domeniul maselor moleculare 160-1500.

Valorile timpilor de reţinere, determinate experimental pentru metan, metanol, etanol, propanol şi polietilenglicolii indigeni 200,400,600 utilizate ca faze staţionare, au fost prezentate în tabelul 6.

Masele moleculare medii numerice ($\overline{M}_n$) determinate prin cromatografie în fază gazoasă "inversă" pentru polietilenglicolii indigeni 200,400,600,1500 sînt prezentate în tabelul 4.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Valorile obţinute pentru masele moleculare medii numerice prin cromatografie în fază gazoasă şi cromatografie în fază gazoasă "inversă" sînt comparabile.

Polietilenglicolii indigeni 200,400,600 reprezintă amestecuri de polietilenglicoli cu mase moleculare diferite în domeniul 106-282 (polietilenglicol 200), 194-502 (polietilenglicol 400), 194-550 (polietilenglicol 600) (tabelul 4).

Tabelul 4

VALORILE MASELOR MOLECULARE MEDII PENTRU POLIETILENGLICOLII INDIGENI

	Polietilenglicol 200	Polietilenglicol 400	Polietilenglicol 600	Polietilenglicol 1500
Cromatografie în fază gazoasă:				
– Masa moleculară medie ponderală (M_g)	195 ±10	401 ±10	600 ±10	
– Masa moleculară medie numerică (M_n)	184 ±10	370 ±10	570 ± 10	
Cromatografie în fază gazoasă "inversă"				
– Masa moleculară medie numerică (M_n)	200 ± 20	383 ±20	583 ±20	1400 ±100

Tabelul 5

CONDIŢIILE DE SEPARARE UTILIZATE LA ANALIZA PRIN CROMATOGRAFIE ÎN FAZĂ GAZOASĂ "INVERSĂ"

Caracteristici	Condiţii
Coloana cromatografică:	
- material	Cupru
- lungime, m	1,50
- diametru, mm	2,00
Umplutura cromatografică:	
- faza staţionară	polietilenglicoli 200,400,600,1500
- suport	chromosorb W, 60-80 mesh
- procent depunere	5,00
Condiţii de separare:	
- temperatura coloană, °C	50
- temperatură injector, °C	150
- temperatură detector, °C	150
- debit gaz purtător, ml/min	30
- gaz purtător	hidrogen
- intensitate curent, mA	170
- cantitate probă, μl	0,40

Polietilenglicolul 200 conţine compuşi majori: trietilenglicolul (29,2%), tetraetilenglicolul (38,3%) pentaetilenglicolul (21,3%) şi are masele moleculare medie gravimetrică ($\overline{M}_g$) 195 şi medie numerică ($\overline{M}_n$) 184 (tabele 3 şi 4).

Polietilenglicolul 400 conţine compuşi majori: heptaetilenglicolul (13,8%), octaetilenglicolul (28,1%), nonaetilenglicolul (27,3%), decaetilenglicolul (13,9%) şi are masele moleculare medie gravimetrică ($\overline{M}_g$) 401 şi medie numerică ($\overline{M}_n$) 370 (tabele 3 şi 4).

Polietilenglicolul 600 conţine compuşi majori: nonaetilenglicolul (13,8%), decaetilenglicolul (18,6%), undecaetilenglicolul (15,8%), didecaetilenglicolul (15,7%), tridecaetilenglicolul (12,8%) şi are masele moleculare medie gravimetrică ($\overline{M}_g$) 600 şi medie numerică ($\overline{M}_n$) 570 (tabele 3 şi 4).

Polietilenglicolii indigeni 200,400,600,1500 studiaţi sînt comparabili din punctul de vedere al maselor moleculare şi compoziţiei cu polietilenglicolii comerciali similari.

Tabelul 6

VALORILE TIMPILOR DE REŢINERE RELATIVI DETERMINAŢI PENTRU METAN, METANOL, ETANOL, PROPANOL PRIN CROMATOGRAFIE ÎN FAZĂ GAZOASĂ "INVERSĂ"

Compus \ Faza staţionară	Timp de reţinere, s polietilenglicol			
	200	400	600	1500
Metan		60		
Metanol	95	85	73	57
Etanol	174	157	126	101
Propanol	343	313	256	187

Concluzii

Polietilenglicolii indigeni studiaţi prin cromatografie de gaze sînt comparabili din punctul de vedere al maselor moleculare şi al compoziţiei cu polietilenglicolii comerciali similari.

Astfel, polietilenglicolii 200, 400, 600 reprezintă amestecuri de compuşi cu mase moleculare diferite: 106-282 (polietilenglicol 200), 194-502 (polietilenglicol 400), 194-550 (polietilenglicol 600).

Masele moleculare medii gravimetrice şi numerice determinate experimental au fost 195 şi 184 pentru polietilenglicolul 200, 401 şi 370 pentru polietilenglicolul 400, 600 şi 570 pentru polietilenglicolul 600 şi 1400 pentru polietilenglicolul 1500.

Bibliografie

1. TALEB,S.A. şi VERGNAUD,J.M., Analussis, nr.8/9, 1980, p.435.
2. TALEB,S.A. şi VERGNAUD,J.M., J.Polym.Sci., nr.25, 1980, p.499.
3. TALEB,S.A. şi VERGNAUD, J.M., J.of high resol. chromat., nr.3, 1980, p.307.
4. PUSCHMANN,H., Fette Seifen.Anstrichm., nr.61, 1963, p.1.
5. SWEELY,C.C., BENTLEY,R., MANKITO,M. şi WELLS,W.W., J.Am.Chem.Soc., nr.85, 1963, p.2 497.
6. FLETCHER,J.P. şi PERSINGER,H.E., J.Polym.Sci,Part. A-1, nr.6, 1968, p.1 025.
7. CALZOLARI,C., STANCHER,B. şi FAVRETTO,L., J.Chromat., nr.38, 1968, p.7.
8. NEGOESCU,E., NIŢĂ,M., CHIRIAC,G. şi BOTEA,M., Rev.Chim. (Bucureşti), 41, nr.2, 1990, p.109.
9. GAYLORDT,N. şi MARK,H., "Encyclopedia of Polymer Science and technology", Ed.Willey, New York, nr.9, 1968, p.182.

Intrat în redacţie: 27. III. 1990.

ILEANA HANIA PLONSKI
MARIN TOADER
FLORINA BEREVOIANU

Metoda de decontaminare a componentelor din oţel carbon ale circuitului primar al centralelor nuclearo–energetice tip PHWR

C.Z.:621.311.25:621.039:669.15

The removal by chemical attack of a radiocontaminated magnetic layer formed on MCN-4172 carbon steel under conditions that simulate the main functioning characteristics of the primary circuit of the PHWR nuclear power stations was studied. The decontamination agent consists of a complexing buffer mixture of chlorine hydride, disodium citrate and an inhibitor, pH = 2.0 - 4.6, working temperature 60-80°C, exposure time 30-60 minutes. The residual activity was ≤1% for a loss of metal thickness ≤ 1 micron.

Изучалось удаление при помощи химической атаки слоя магнетита, радиоактивно заражен ного, образованного на углеродистой стали MCN-*4172 в условиях симилирования основных характеристик функционирования первичного контура ядерных станций* PHWR. *Обеззараживающее средство состоит из комплексирующей буферной смеси соляной кис лоты динатриевой соли кислоты и ингибитора pH=2,0-4,6, рабочая температура 60-80°Ц время выдержки 30-60 мин; лучшие результаты: остаточная радиоактивность<1%, потеря толщины за время обеззараживания <1 микрона*

În straturile de oxizi, formate pe componentele din oţel carbon ale circuitului primar al centralelor nuclearo-energetice, difuzează şi se încorporează produse de coroziune radioactive detaşate şi antrenate de fluidul de răcire, avînd drept efect contaminarea zonelor reci [1–3]. Îndepărtarea filmului radioactiv se realizează prin dizolvarea şi desprinderea oxizilor sub acţiunea unor agenţi chimici de decontaminare, care trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- factor de decontaminare cît mai mare, corespunzător unei eficacităţi de decontaminare de min. 95%;
- viteză de coroziune a metalului de bază max. 2 mg/cm^2h;
- ionii dizolvaţi în mediul de decontaminare să nu reacţioneze local cu formare de săruri sau hidroxizi insolubili, puternic adsorbiţi pe suprafaţa oţelului. Astfel sînt indezirabile:
- mediile care conţin anionii sărurilor insolubile de fier (de exemplu ionul oxalic);
- mediile a căror *p*H local creşte în timpul decontaminării pînă ajunge în domeniul de precipitare a hidroxizilor şi sărurilor bazice (soluţii netampon cu pH slab acid);
- soluţiile prea agresive, care concentrează rapid interfaţa în ioni Fe^{2+}, depăşind limita de solubilitate a acestora.

Multe referate de ansamblu, privind diferitele metode de decontaminare a reactorilor nucleari, au fost publicate, ca de exemplu de către A y r e s [4], P e t i t ş.a. [5], P i c k şi S e g a l [6], ş.a. [7–13]. Dintre articolele dedicate dizolvării filmelor de oxizi de fier în soluţii apoase care conţin anioni complexanţi, avînd tematică comună cu această lucrare, se menţionează studiile lui S h o e s m i t h ş.a. [14–15] care folosesc acid oxalic, acid citric şi EDTA şi ale lui P a v a r o t t i ş.a. [16] care folosesc soluţii de acid citric şi acid oxalic.

În această lucrare se propune studiul dizolvării magnetitei formate prin autoclavizarea oţelului carbon în apă litiată, în scopul elaborării unei metode de decontaminare a componentelor detaşabile ale circuitului primar CNE-PHWR cu performanţe superioare metodelor cunoscute.

Se ştie din literatură [17] că magnetita (oxid mixt $FeO.Fe_2O_3$ care se formează preponderent în condiţiile de funcţionare a CNE- PHWR) prezintă o mare stabilitate chimică, fiind insolubilă în acizi minerali la temperatura camerei. Se cunoaşte, de asemenea, că filmele de pasivitate de pe aliajele feroase sînt atacate de ionii Cl^-. Studiile de pasivare a metalelor au arătat că în HCl aliajele ori nu se pasivează, ori se

Dr. chim. ILEANA HANIA PLONSKI, Institutul de Fizică Atomică - Bucureşti. Chim. MARIN TOADER şi chim. FLORINA BEREVOIANU, Institutul de Reactori Energetici Nucleari - Piteşti.

pasivează foarte greu [18].

Ţinînd cont de dezideratele menţionate şi de proprietăţile chimice ale magnetitei formate pe substrate metalice, s-a studiat îndepărtarea chimică a magnetitei într-o soluţie tampon complexantă de tip Sörensen [19], inhibată cu tiouree, în domeniul de *p*H cupris între 2 şi 4,6 şi de temperatură între 35 şi 80°C.

Partea experimentală

Eşantioane din oţel carbon tip MCN 4172 (compoziţie: C_{max}, 0,30; Mn, 0,29-1,06; P_{max}, 0,048; S_{max}, 0,058; Si_{min}, 0,10) au fost decupate sub formă de cilindri cu diametrul 11,05 mm, avînd suprafaţa generatoare de 1,62 cm^2. Eşantioanele au fost degresate prin ştergere cu acetonă, atacate 3 min. în HCl 10% la fierbere pentru îndepărtarea stratului de oxid şi a stratului ecruisat de metal, spălate cu apă şi degazate de hidrogenul absorbit şi difuzat în straturile superficiale ale metalului în timpul contactului cu HCl prin fierbere în acetonă timp de o oră.

O parte din eşantioanele de mai sus au fost oxidate superficial prin autoclavizare cu apă litiată cu *p*H = 10 ± 0,3, la temperatura de 314 ± 4°C, presiune 95-100 atm., pe o durată de 500 h. Acestea au fost utilizate după 1-3 luni de la preparare. Înainte de experiment, au fost fierte în acetonă timp de o oră. Din analiza prin difracţie de raze X a rezultat că stratul de oxid este format din magnetită. Morfologia stratului de magnetită a fost stabilită prin microscopie electronică de baleiaj. Filmul este de tip dual, format dintr-un strat inferior de oxid cu aspect amorf, posibil şi din cristalite, cu dimensiune mai mică de sute de Å, lipit de metalul de bază şi un strat superior, extern, format din monocristale cu diametrul cuprins între 1 şi 3 μ, predominant de formă sferică, parţial cu muchii, precum şi din agregate de cristalite mai mici.

Probele au fost fixate etanş între două fitinguri din teflon, oferind expunerii la mediu coroziv numai suprafaţa generatoare.

Mediile studiate au constat din soluţii tampon complexante, preparate din 0,1 N HCl, 0,1 M citrat disodic şi 40 mg/l tiouree (înhibitor de coroziune) în apă bidistilată, în proporţii care acoperă domeniul de *p*H cuprins între 2,0 şi 4,6.

Pentru optimizarea compoziţiei agentului de decontaminare, s-au efectuat experimente clasice la temperatura de 35°C, vizînd determinarea *p*H la care stabilitatea soluţiei tampon este maximă din punct de vedere a constanţei *p*H cu diluţia, cu alcalinizarea (care poate avea loc ca rezultat al degajării hidrogenului în timpul coroziunii) precum şi la concentrare interfacială în sare neutră (posibilă datorită formării $FeCl_2$ ca rezultat al dizolvării metalului şi magnetitei).

O parte din experienţe au fost efectuate într-o celulă de electroliză termostatată în care s-au introdus 250 ml soluţie de decontaminare. Înainte de imersarea electrodului, soluţia a fost degazată prin barbotare de azot timp de două ore, prin intermediul unui barbotor fixat la o distanţă de 1 mm sub fitingul inferior de prindere a probei. Barbotarea a continuat şi pe durata expunerii probei. În aceste experienţe, îndepărtarea stratului negru-cenuşiu de magnetită a fost urmărită vizual şi măsurată gravimetric după ştergerea pe pînză a eşantioanelor pentru îndepărtarea stratului devenit neaderent. S-a lucrat la temperaturile de 35 şi 70°C.

O altă serie de experienţă a fost efectuată pe eşantioane din oţel carbon oxidate şi contaminate prin adsorbţie de radionuclizi prin expunere la T = 85°C, pe o durată de 60 zile, într-o soluţie care conţine ionii Mn^{54}, Co^{58}, Co^{60}, C^{51}, Cr^{57} şi Cs^{137}. Soluţia a fost obţinută prin eluarea produselor de coroziune radioactive adsorbite pe o coloană cu răşină schimbătoare de ioni, utilizată pentru purificarea apei din circuitul reactorului TRIGA de la IRNE-Piteşti. Eşantioanele au fost expuse soluţiilor de decontaminare, într-o buclă din sticlă de capacitate 1,2 l cu o viteză de circulaţie a fluidului de 20 l/min., la temperatura de 80°C la intervale de timp prestabilite, eşantioanele expuse decontaminării în buclă au fost prelevate şi supuse determinărilor radiometrice prin spectrometrie γ cu ajutorul unui detector de scintilaţie din NaI impurificată cu Tl şi un analizor multical. Simultan au fost expuse în aceleaşi condiţii eşantioane din oţel, pentru a determina gravimetric pierderea maximă de metal $\delta(\mu)$ pe durata decontaminării.

S-a lucrat cu o statistică de 4 replici per condiţie experimentală.

Rezultate şi discuţii

1. Caracterizarea soluţiilor tampon

Rezultatele măsurătorilor privind caracterizarea soluţiilor tampon compuse din HCl, citrat disodic şi tiouree sînt redate în figurile 1-4. Întrucît, aşa cum reiese din literatură [14], prezintă interes anumiţi agenţi de decomtaminare cu conţinut de acid oxalic şi EDTA, s-au efectuat unele măsurători şi cu soluţia de compoziţie $1x10^{-3}$ M acid oxalic $2x10^{-3}$ M Na_2EDTA.

Din figurile 1 şi 2 rezultă că soluţiile de acid clorhidric, citrat disodic şi tiouree au un indice de diluţie mic, domeniul de *p*H cel mai stabil fiind cuprins între 3,25 şi 4,25. Capacitatea de tamponare a acestor soluţii (fig.3) creşte cu *p*H, fiind foarte bună în domeniul 3,65 – 4,50. Se observă pe figură că, în timp ce amestecul de acid oxalic - Na_2EDTA, la adaosul de 1,5 ml 1 M NaOH la 49,5 ml soluţie iniţială, îşi deplasează *p*H de la valoarea iniţială 3 la valoarea 6 ajugînd în domeniul de precipitare a Fe^{+2}, soluţia de citrat de sodiu - HCl - tiouree de acelaşi *p*H, variază cu numai 1,4 unităţi *p*H rămînînd în domeniul acid de solubilitate a Fe^{2+}.

Efectul adaosului de sare neutră KCl asupra amestecului HCl - citrat disodic - tiouree (fig.4) este, de asemenea, satisfăcător de mic.

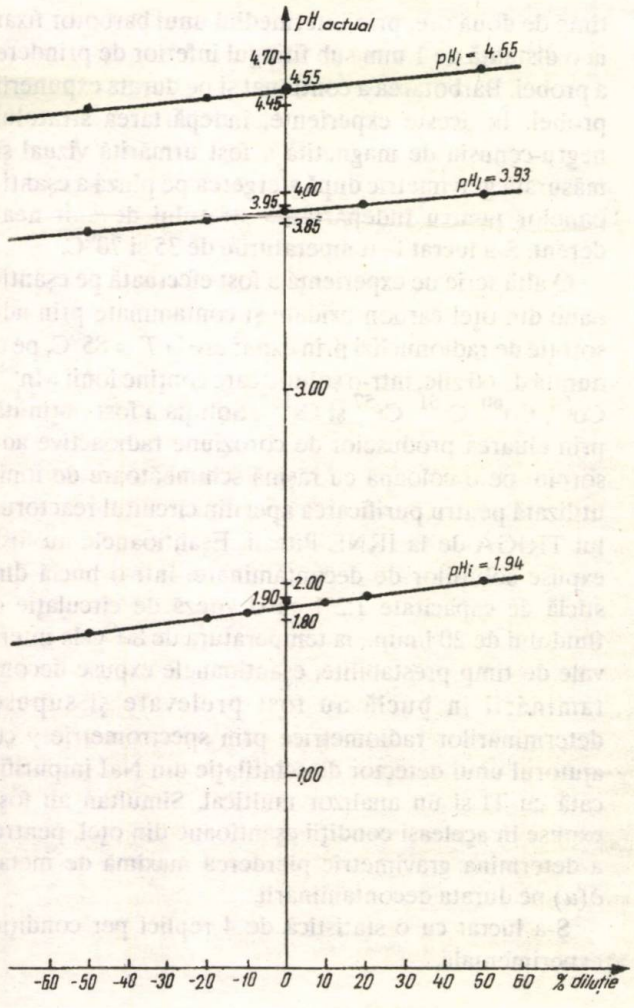


Fig.1. Variația pH soluțiilor preparate din 0,1 N HCl, 0,1 M citrat disodic și 40 mg/l tiouree cu diluția (pH_i = pH inițial).

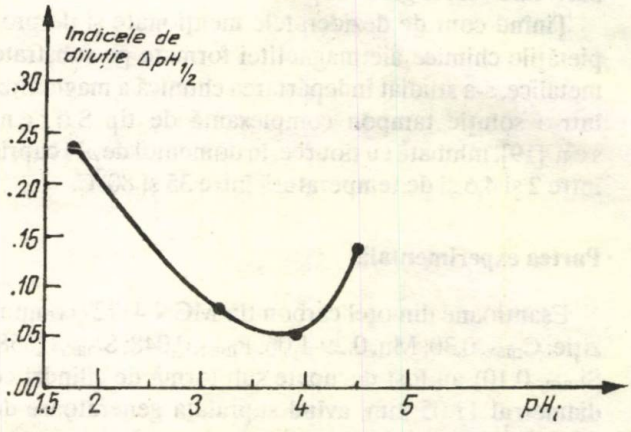


Fig.2. Variația indicelui de diluție $\Delta pH_{1/2}$ cu pH inițial al soluției preparate din 0,1 N HCl, 0,1 M citrat disodic și 40 mg/l tiouree.

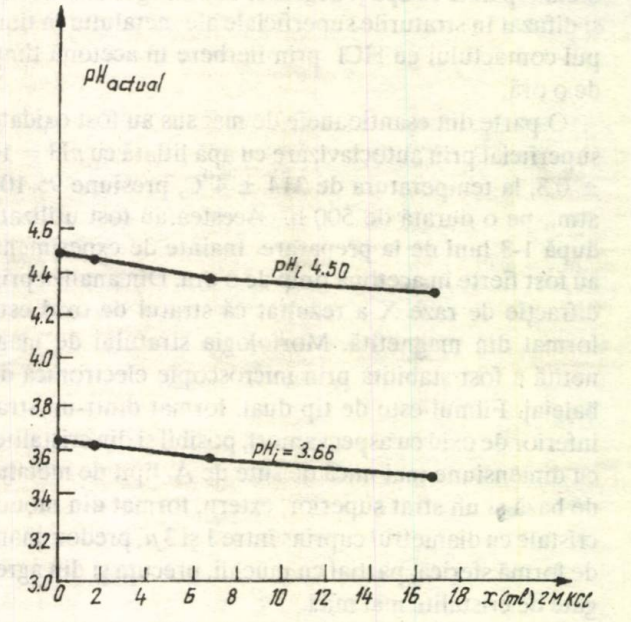


Fig.4. Variația pH la adaosul a x (ml) soluție 2M KCl în 49,5 (ml) soluție preparată din 0,1 N HCl, 0,1 M citrat disodic și 40 mg/l tiouree; pH_i = pH inițial.

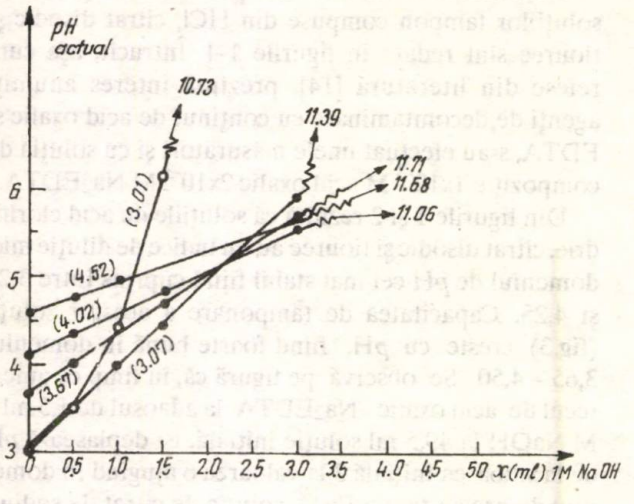


Fig.3. Variația pH la adaosul a x(ml) 1M NaOH în 49.5 (ml) soluției preparate din:
• 0,1 N HCl, 0,1 M citrat disodic, 40 mg/l tiouree; o 1.10^{-3} M acid oxalic, 2.10^{-3} M Na2EDTA.
Valoarea din dreptul săgeții corespunde la un adaos de 5 ml 1N NaOH.

2. Îndepărtarea stratului de magnetită format pe oțel și dizolvarea oțelului carbon MCN 4172

Rezultatele experimentale privind viteza medie dizolvare a filmelor de magnetită și a oțelului de carbon, după 2 h de expunere în soluție sub barbotare de azot, la temperaturile de 35 și 70°C, sînt înscrise în tabelul 1.

În tabelul 2 sînt redate rezultatele măsurătorilor privind cinetica de coroziune a oțelului și de îndepărtare a stratului de magnetită contaminată, rezultată în timpul expunerii în buclă la temperatura de 80°C.

Din examenul vizual și din datele înscrise în tabelul 1 rezultă următoarele:

Filmul de magnetită nu dispare integral, după 2 h de contact cu soluțiile de decontaminare sub barbotare de azot, la temperatura de 35°C, fapt semnalat și de alți autori [14, 15, 20] pentru mediile de decontaminare

Tabelul 1

VITEZA MEDIE v(mg/cm^2.h) DE DIZOLVARE A OŢELULUI CARBON MCN 4172 ŞI A OŢELULUI CARBON PREFILMAT CU Fe_3O_4, DUPĂ 2 h DE EXPUNERE ÎN SOLUŢIA DE DECONTAMINARE, SUB BARBOTARE DE AZOT

Soluţie	T, °C	pH	v,mg/cm^2.h	
			OL-MCN 4172/Fe_3O_4	OL-MCN 4172
0,1 N HCl 0,1 M citrat disodic	35	3,7 4,2	0,45 ± 0,17 0,48 ± 0,24	< 0.1 < 0.1
	70	3,2 4,6	2,34 ± 0,30 1,36 ± 0,40	1,1 ± 0,170 0,4 ± 0,1
1.10^{-3} M acid oxalic $2x10^{-3}$ Na_2 EDTA	70	3,2	2,95 ± 0,30	1,2 ± 0,4
0,1 N HCl 0,1 M citrat disodic 40 mg/l tiouree	70	2,0 3,2 4,6	1,74 ± 0,20 1,57 ± 0,20 0,92 ± 0,25	0,18 ± 0,04 0,28 ± 0,04 0,06 ± 0,02

Tabelul 2

CINETICA DE DIZOLVARE A OŢELULUI MCN 4172 (v_{cor} = VITEZĂ DE COROZIUNE, $\delta(\mu)$ = PIERDERE ÎN GROSIME) ŞI CINETICA DE DECONTAMINARE A OŢELULUI MCN 4172 PREFILMAT CU Fe_3O_4 CONTAMINATĂ RADIOACTIV (FD = FACTOR DE DECONTAMINARE, Λ(%) = GRADUL DE DECONTAMINARE) ÎN SOLUŢIE PREPARATĂ DIN 0,1 N HCL - 0,1 M CITRAT DISODIC, 40 mg/l TIOUREE, LA T=80°C, ÎN BUCLĂ.

pH			Durata de imersie, min.				
			1	5	15	30	60
2,0	Fe_3O_4 oţel MCN4172	FD	3,4	13,5	54	>200	
		Λ, %	70,4	92,6	98,1	~ 100	
	Oţel MCN 4172	v_{cor}, mg/cm^2.h		2,28	2,10	1,52	1,30
		$\delta\mu$		0,24	0,67	1,14	1,65
4,6	Fe_3O_4 Oţel MCN 4172	FD	1,13	1,8	1,9	53	>200
		Λ, %	11,5	44,4	47,4	98	~100
	Fe_3O_4 Oţel MCN 4172	v_{cor}, mg/cm^2.h		0,56	0,52	0,50	0,30
		$\delta\mu$		0,06	0,17	0,32	0,38

constituie din acizi slabi, la temperaturi mai joase de 50°C. După 120 min. de imersie sub barbotare, magnetita a devenit însă parţial detaşabilă la ştergerea electrodului pe pînză. La temperatura de 70°C, magnetita dispare în timp de pe suprafaţa oţelului, parţial prin dizolvare, parţial prin detaşare, prin mecanism de subminare a stratului de oxid prin dizolvarea metalului de suport.

Din tabelul 2 rezultă că la T = 80°C, în condiţii de circulaţie a agentului de decontaminare, în soluţia compusă din acid clorhidric - acid citric - tiouree, pH = 2, s-a realizat după 15 min. de imersie un factor de decontaminare FD = Λ_i / Λ_f, în care Λ_i = activitatea iniţială şi Λ_i = activitatea finală, egal cu 54, corespunzător unei îndepărtări a magnetitei în proporţie de 98%. Cantitatea de metal dizolvată în acest timp de pe un eşantion martor din oţel carbon a fost de 0,67 μ. După 30 min. de imersie, factorul de decontaminare depăşeşte valoarea 200. În soluţie de pH = 4.6, s-a realizat un FD = 53 după 30 min. de imersie, concomitent cu o pierdere maximă în grosime a metalului de bază de 0,33μ. După 60 min. eşantionul este practic decontaminat.

Viteza medie de coroziune generală a oţelului, expus în buclă la T = 80°C, este după o oră egală cu 0.5 mg/cm^2.h în soluţie de pH = 4,6 şi egală cu 1.6 mg/cm^2.h în soluţie de pH = 2. Ambele valori sînt acceptabile, situîndu-se sub limita maximă admisă pentru o soluţie

de decontaminare care este 2 mg/cm^2.h.

Pentru comparaţie, se menţionează că, în anul 1980, s-a efectuat decontaminarea Unităţii 1 a Centralei Nuclearo-Energetice Pickering de la Douglas Point, cu agenţi de dizolvare cu conţinut de hidrazină, reactivi comerciali şi inhibitori de radioliză şi de coroziune, la $T = 120^oC$, pe o durată de 30 h, realizîndu-se un factor de decontaminare FD = 10-20, adică o decontaminare în proporţie de 90 - 95%. Viteza de coroziune a oţelului carbon a fost de 1μ/h, ceea ce corespunde, pe durata decontaminării la distrugerea unui strat de 30 μ. Reiese că soluţia tampon - complexantă studiată este superioară agentului de decontaminare folosit în centrală canadiană în cazul menţionat, deşi trebuie totuşi recunoscut că decontaminările realizate în laborator pe eşantioane mici sînt mai eficace decît cele efectuate în instalaţii.

Concluzii

S-a studiat şi elaborat o soluţie tampon complexantă şi inhibată, destinată decontaminării componentelor detaşabile din oţel carbon ale circuitului primar din centralele nuclearo-energetice tip PHWR, preparată din 0,1 HCl, 0,1 citrat disodic şi 40 mg/l tiouree, în proporţii care acoperă domeniul de pH cuprins între 2 şi 4,6.

Condiţiile optime de lucru sînt $T = 70 - 80^oC$, regim dinamic de circulaţie a soluţiei, pH = 3,3 ± 0,2.

Performanţele agentului de decontaminare sînt: factor de decontaminare mai mare de 200 pentru o durată de contact a oţelului carbon oxidat şi contaminat cu soluţia de 30 şi, respectiv, 60 min. în soluţiile de pH = 2, respectiv, 4,6.

Pierderea de metal pe durata decontaminării este de maximum 1 μ.

Se menţionează participarea activă şi competentă a dnei dr. A. Cristescu la realizarea experimentală a acestei cercetări şi a dnei A.Grünberg la activitatea de documentare.

Bibliografie

1. BURRILL, K.A., Nuclear Technology, 36, 1977, p.85.
2. LISTER, D.H., Nuclear Science and Engineering, 59, 1976, p.406.
3. LISTER, D.H., Corrosion, 35, 1979, p.219.
4. AYRES, J.A., "Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment", Ronald Press, New York, 1970.
5. PETTIT, P.J., LESURF, J.E., STEWARD, W.B., STRICKERT, R.J. şi VAUGHAN, S.B., Materials Perform., 19, 1980, p.34.
6. PICK, M.E. şi SEGAL, M.G., Nucl. Energy, 22, 1983, p.433.
7. LACY, C.S., STEWART, M.B. şi MITECHELL, A.B., "International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactors Systems", Burnemouth, Anglia, oct., 1977.
8. REMARK, J.F. şi MILLER, A.D., "ANS Topical Meeting on Decontamination and Decommissioning of Nuclear Facilities, Sun Valley, Idaho, S.U.A., sept., 1979.
9. BLESA, M.A. şi MAROTO, A.J.G., "Decontamination of Nuclear Facilities International Joint Topical Meeting ANS-CNA", Niagara Falls, Canada, sept., 1982.
10. PETTIT, P.J., "Decontamination of CANDU primary coolant system", AECL - 5113, 1974.
11. AYRES, J.A. şi DEMIMITT, A., "Decontamination Studies for KAPO Water - Cooled Reactor Systems", Progress Report 1 ian. - 1 sept., 1960, USAEC Report HW - 67935.
12. LISTER, D.H. şi BAUNGARTNER, E., idem. ref. 8.
13. WALTON, F.B., "International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems", Bournemouth, Anglia, oct., 1977.
14. SHOESMITH, D.W., RUMMERY, T.E., WOON, L. şi OWEN, D.G., Power Industry Research, I, 1981, p.43.
15. SHOESMITH, D.W., WOON, L. şi OWEN, D.G., ibid., I, 1981, p.253.
16. PAVAROTTI, M., RIZZI, R. şi RONCHETTI, C., CISE report, Italia, 1982, p.4.
17. NENIŢESCU, C.D., "Chimie generală", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1985, p.1017.
18. MURGULESCU, I.G. şi RADOVICI, O., "Introducere în Chimia Fizică", IV, Electrochimia, Ed. Academiei, Bucureşti, 1986, p.387 şi 398.
19. DOBOŞ, D, "Electrochemical Data", Ed. Ahademiai Kiado, Budapesta, 1975, p.236.
20. BEREVOIANU, F. şi TOADER, M., R.I., IRNE Piteşti, nr.1, 1/712, 1985, p11.

Intrat în redacţie: 13 II 1990

Informaţii tehnico - ştiinţifice

Îngrăşăminte chimice din ape reziduale

Reziduurile provenite din agricultură şi industrie constituie o problemă în ceeace priveşte protecţia mediului înconjurător. De aceea au fost luate o serie de măsuri. Rafinarea uleiurilor naturale produce astfel de reziduuri. Din dorinţa de a elimina efectul acestora în prelucrarea uleiurilor vegetale, s-a ajuns la crearea unui sistem închis, în buclă, producîndu-se îngrăşăminte din prelucrarea lor.

În S.U.A., firma Central Soya, cea mai importantă firmă de prelucrare a fasolei soia, a colaborat cu firma Daniel Fertilizer Co., Shrewsbury, Maryland pentru a produce îngrăşăminte ca subproduse provenite din rafinarea uleiului şi drept co-produs în acidularea săpunului. Colaborarea între cele două firme a început în 1987 şi au fost deja proiectate metode şi teste program. Au fost produse şase tone îngrăşăminte la fabrica firmei Central Soya şi acest material a fost apoi testat pe 20 000 plante floricole din 15 specii.

S-a constatat că îngrăşămîntul, sub-produs din apele reziduale provenite din prelucrarea uleiurilor vegetale, se comportă la fel sau mai bine decît îngrăşămintele chimice utilizate convenţional. Bune rezultate s-au obţinut în culturile de trandafiri unde randamentul a crescut cu peste 15%.

Fertilizer International, nr. 286, iun. 1990, p. 40.

L.P.

Oxidarea parţială a metanului în obţinerea gazului de sinteză

Metanul este utilizat de obicei ca materie primă pentru producerea gazului de sinteză, care poate fi apoi utilizat ca materie primă în sinteza amoniacului sau a metanolului. Gazul de sinteză poate fi produs prin reforme cu abur sau prin oxidare parţială. Deşi oxidarea parţială este mai selectivă decît reformarea cu abur convenţională, necesită o instalaţie de oxigen în situaţia în care oxidarea cu aer este impracticabilă.

În prezent, reformarea cu abur presupune o cale eficientă pentru conversia gazelor naturale şi reprezintă, la mare distanţă, procedeul cel mai des utilizat în sinteza amoniacului. Procedeul este, de obicei, realizat în prezenţa catalizatorului nichel/alumină, la temperaturi în domeniul 975K-1075K după ecuaţia (1):

$$CH_4+H_2O \rightleftharpoons CO+3H_2 \qquad (1)$$

Constanta de echilibru pentru această reacţie nu este deosebit de favorabilă şi reacţiile secundare, ca şi reacţiile de transfer ale gazului de apă duc la un produs conţinînd proporţii substanţiale de dioxid de carbon, apă şi metan nereacţionat. Din acest motiv este o practică obişnuită să se utilizeze un stadiu de reformare secundară în care oxigenul sau dioxidul de carbon sînt utilizate ca oxidanţi pentru îmbunătăţirea gradului de conversie al metanului şi creşterea conţinutului de hidrogen. Din contra, oxidarea parţială este, în mod curent, puţin utilizată cu toate că are loc aproape stoichiometric la temperaturi înalte, după ecuaţia (2):

$$2CH_4+H_2O \rightleftharpoons 2CO+4H_2 \qquad (2)$$

Această reacţie stă la baza proceselor industriale, care sînt realizate la presiune şi temperatură înalte, cu sau fără un catalizator. Totuşi, se ştie, încă din anii '40, că reacţia are loc la temperaturi scăzute cu nichel drept catalizator. Pe baza acestor cunoştiinţe, cercetătorii de la Oxford au emis ideea oxidării parţiale la temperaturi joase şi au descoperit că, în condiţii alese corect, pot fi atinse randamente foarte mari ale gazului de sinteză (90%) la 1050K cînd se utilizează un amestec de oxizi de metal, cu ruteniu, drept catalizator. Această metodă este extinsă în prezent pentru a investiga o gamă largă de catalizatori cuprinzînd Ni, Ru, Rh, Pd, Ir şi Pt. În tabelul 1 se prezintă rezultatele obţinute pentru oxidarea parţială pornind de la metan cu aer ($CH_4/O2=2$) la 1050K pentru o serie de metale pe suport şi amestec de oxizi de metale.

Tabelul 1

EFICIENŢA CATALITICĂ A DIFERITELOR METALE PE SUPORT ŞI CU AMESTEC DE OXIZI DE METALE PENTRU REACŢIA DE OXIDARE PARŢIALĂ

Gaz de alimentare: $CH_4:O_2:N_2 = 2:1:4$; GHSV = $4.10^4 h^{-1}$; 1050K

Catalizator	Metan convertit,%	CH_4 convertit în:	
		CO	H_2
1% Ru/Al_2O_3	94	97	99
1% Rh/Al_2O_3	94	97	99
1% Pd/Al_2O_3	93	96	98
1% Pt/Al_2O_3	95	96	99
Ni/Al_2O_3	94	97	99
$Pr_2Ru_2O_7$	94	97	99
$Eu_2Ir_2O_7$	94	96	98
La_2MgPtO_6	80	89	93
$Bi_2Ru_2O_7$ *	4	0	0

* Detectate numai CO_2(74%), C_2H_6 (21%) şi C_2H_4 (5%)

După cum se vede în tabel în afară de două cazuri randamentele obţinute au fost deosebit de mari şi consistenţa conversiilor şi a selectivităţii peste mai mulţi catalizatori, a indicat clar, că echilibrul este atins în aceste cazuri.

Ultimele constatări confirmă sugestia că metalul pe suport reprezintă catalizatorul activ. Catalizatorii slabi din tabelul 1 sînt numai La_2MgPtO_6 care au tendinţa să se reducă mai uşor la Pt metal datorită inerţiei cinetice din spinul inferior Pt^{IV} şi $Bi_2Ru_2O_7$, care este redus la Bi metal.

Procesul de oxidare parţială cuprinde o serie de trepte . Acest rezultat se bazează pe recentele constatări, cel puţin la nivelul în care catalizatorii activi cuprind acele metale, care sînt cunoscute în cataliza tuturor reacţiilor, care se cred a fi implicate:

$$CH_4+2O_2 \rightleftharpoons CO_2+2H_2O \qquad (3)$$
$$CH_4+H_2O \rightleftharpoons CO+3H_2 \qquad (4)$$
$$CO_2+H_2 \rightleftharpoons CO+H_2O \qquad (5)$$
$$CH_4+CO_2 \rightleftharpoons 2CO+2H_2 \qquad (6)$$

Influenţa raportului CH_4/O_2 în materia primă, în reacţia de oxidare parţială este, de asemenea, compatibilă cu relizarea echilibrului chimic din ecuaţiile (3)-(6).

În procedeul de oxidare parţială, ambele, conversia metanului şi selectivitatea gazului de sinteză, sînt realizate la presiuni înalte şi temperaturi joase. Esenţa este deci, că utilizarea reacţiei de oxidare parţială, de exemplu la 1 050 K, este o cale atractivă numai pentru obţinerea gazului de sinteză la presiuni în jur de o atmosferă; la presiuni înalte, pot fi restabilite selectivităţi înalte, operînd însă la temperaturi înalte, ca în procedeele industriale existente.

În stadiul prezent, sînt necesare studii detaliate de inginerie în scopul stabilirii domeniului de

utilizare a procedeului de oxidare parţială, fie în sinteza metanolului sau a amoniacului, fie, de exemplu, în producerea hidrogenului.

Nitrogen, nr.187, sep-oct. 1990, p. 28.

L.P.

Perfecţionări în instalaţia de amoniac

Fauji Fertilizer Company Ltd(FFCL) are în funcţiune o instalaţie de amoniac cu o capacitate de 1 000 t/zi (proiect Haldor Topsoe) şi adiacent o instalaţie de uree cu capacitate de 1 725 t/zi (proiect Snamprogetti) în Sadiqabad, Pakistan.

Complexul a fost construit la mijlocul anului 1982 şi de atunci, funcţionarea bună a acestuia a plasat firma FFCL printre conducătorii industriei de amoniac şi uree.

Totuşi, în perioada 1984-1986, s-au înregistrat în acest complex trei opriri forţate datorate,în cea mai mare parte, vibraţiilor induse, care apar în cazanul de alimentare cu apă, din cauza neetanşeităţii fasciculului de ţevi din preîncălzitorul cazanului. Aceste opriri au dus la o pierdere de venit de aproximativ 2 mil $.

Specialiştii firmei au reuşit să controleze neetanşeitatea ţevilor şi au împiedicat pătrunderea apei, care afectează şi distruge catalizatorul cupru-zinc. Reînnoirea şarjei de catalizator, care necesită aproximativ 12 zile din timpul de funcţionare, înseamnă o pierdere de venit adiţională de 3 mil $.

În efortul de a utiliza presiunea obişnuită, cu o limită de scădere acceptabilă, s-a proiectat împreună cu firma Phillips Petroleum Co., fasciculul cu şicane ROD. Fasciculul de ţevi vechi a fost înlocuit cu fasciculul cu şicane ROD în timpul opririi anuale pentru întreţinerea instalaţiilor , în martie 1987 şi au fost eliminate vibraţiile datorate neetanşeităţii.

În acest scop au fost instalate şicane protectoare la orificiile de intrare şi ieşire, pentru a îmbunătăţii distribuţia fluxului, chiar în condiţiile scăderii vitezei gazului.

În proiectarea fascicolului cu ROD, sînt utilizate în locul şicanelor convenţionale tije cu diametrul egal, cu spaţii libere între ele, în direcţii orizontale şi verticale.

Schimbătorul de căldură utilizează apa de alimentare a cazanului pentru răcirea gazului de proces. Apa de alimentare a cazanului are o temperatură, la intrare, de 143^{0}C şi la ieşire, de 183^{0}C şi o presiune de 114 atm. Gazul de sinteză are o temperatură de intrare de 335^{0}C şi de ieşire, de 219^{0}C şi o presiune de 29 atm.

Răcirea este necesară pentru prepararea gazului de sinteză (60% moli hidrogen, 21% moli azot) şi pentru catalizatorul , care transformă mai mult de 2% moli monoxid de carbon în dioxid de carbon. Acesta din urmă este îndepărtat din proces prin spălare cu soluţie de carbonat de potasiu caldă. În forma sa finală, gazul de sinteză este utilizat pentru sinteza amoniacului.

Înlocuirea carcasei de oţel-carbon nu este necesară. Vechiul fascicul de ţevi cuprindea 257 ţevi din oţel crom-molibden, fiecare cu diametrul la ieşire de 19,05 mm.

Prin utilizarea noului sistem, în afara eliminării vibraţiilor, se realizează o economie de energie datorită reducerii presiunii şi îmbunătăţirii transferului de căldură. Micşorarea presiunii (în zona carcasei) este de 0,15 kg/cm^2 comparativ cu 0,3 kg/cm^2 în cazul vechiului sistem, iar în zona ţevilor, presiunea a fost redusă de la 0,34 kg/cm^2 la 0,32 kg/cm^2. Configuraţia fasciculului cu şicane ROD a prezentat o îmbunătăţire a transferului de căldură de 6%.

Descrierea procesului. În timpul reformării primare, gazele naturale şi aburul se combină şi trec prin conductele exterioare, încălzite, care conţin nichel drept catalizator.

Are loc următoarea reacţie endotermică:

$$CH_4+2H_2O \rightleftharpoons CO_2+4H_2$$

Deoarece reacţia este incompletă, efluentul gazos, conţine CH_4, H_2O şi CO nereacţionate alături de CO_2 şi H_2.

În timpul reformării secundare, aerul este adăugat în fluxul procesului ca sursă de azot şi fluxul rezultat este trecut printr-un strat de catalizator de nichel. Oxigenul din aer reacţionează cu hidrogenul din gaz, astfel, încît se măreşte temperatura care furnizează căldura endotermică necesară pentru a reacţiona metanul rămas.

Următorul stadiu după reformarea secundară este reacţia de transfer la temperatură înaltă. Gazul reformat conţine încă o cantitate semnificativă de CO intermediar. După răcire, gazul este trecut printr-un strat de catalizator, de oxid de fier-activat cu crom,care generează următoarea reacţie exotermică:

$$CO+H_2 \rightleftharpoons CO_2+H_2$$

În acest stadiu, conţinutul de CO a fost redus, însă nu eliminat. Pentru următoarea reducere, gazul de proces este răcit în schimbătoare de căldură şi trecut printr-un strat de catalizator pentru a produce aceeaşi reacţie exotermică ca cea de mai sus, însă la temperatură mai scăzută. Catalizatorul din cupru-zinc acţionează eficient la temperatură joasă. În acest moment, gazul de proces conţine o cantitate considerabilă de CO_2 care trebuie să fie îndepărtat pentru a preveni otrăvirea catalizatorului de sinteză a amoniacului.

Metodele convenţionale de îndepărtare a CO_2 includ spălarea cu diferite amine, sodă caustică sau carbonat de potasiu cald.

Firma FFCL utilizează procedeul "Benfield" care îndepărtează CO_2 în cantitate mare din gazul de proces prin spălare cu soluţie de carbonat de potasiu cald.

Pentru îndepărtarea cantităţilor mici, rămase, de CO şi CO_2, gazul este încălzit şi apoi trecut pe un catalizator care determină următoarea reacţie exotermică:

$$CO+3H_2 \rightleftharpoons CH_4+H_2O$$
$$CO_2+4H_2 \rightleftharpoons CH_4+2H_2O$$

Gazul purificat, numit gaz de sinteză, este comprimat la presiunea înaltă cerută pentru reacţia de sinteză a amoniacului. Multe instalaţii moderne funcţionează în domeniul 136-238 atm.

Gazul de sinteză comprimat este trecut peste catalizator de fier activat şi are loc următoarea reacţie exotermică:

$$3H_2+N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

În acest stadiu este necesar procesul de reciclare.

Inertul (CH_4 şi argonul) este concentrat şi purificat.

Amoniacul produs este separat prin răcire şi trimis la depozitare. Proiectul vechiului schimbător de căldură a fost exclus şi înlocuit cu cel tip-talere, dublu segmentate. Pentru aceeaşi dimensiune a carcasei, distanţa fasciculului faţă de talerele dublu-segmentate a trebuit să fie redusă astfel încît micşorarea presiunii a trecut de la 0,3 kg/cm^{-2} în proiectul original la 0,9 kg/cm^{-2}. O astfel de creştere nu a fost acceptată şi s-a ajuns la concluzia că este necesară reproiectarea completă a schimbătorului de căldură cu o nouă carcasă redimensionată.

Nitrogen, nr. 187, sept-oct. 1990, p.30.

L.P.

Un procedeu de densificare a nămolurilor

Acest procedeu reduce cheltuielile de investiţii şi de exploatare, scăzînd volumul nămolurilor de hidroxizi metalici reziduali. Precipitarea convenţională a metalelor dizolvate este complexă şi necesită uneori mai multe etape de tratare. Ea duce la formarea de cantităţi mari de nămol care se decantează încet şi se filtrează dificil. Uneori sînt necesare pH-uri ridicate, apele trebuind să fie reacidulate înainte de deversare. În plus, este uneori dificil să se scadă conţinutul unor metale sub normele impuse. Procedeul de densificare a nămolurilor permite să scadă cantitatea lor în raport cu cele generate prin procedeele de neutralizare convenţionale. Acesta se poate adapta pe o instalaţie nouă sau pe cele existente şi constă din reciclarea în anumite condiţii a unei părţi din nămol, decantarea şi amestecarea cu un agent alcalin

Informaţii tehnico - ştiinţifice

(var, sodă etc) înainte de neutralizarea efluentului. Nămolul, astfel format, are concentraţie în solide mult mai importantă şi este mult mai uşor de deshidratat mecanic. Datorită efectului tampon al nămolului şi utilizării mai bune a reactivului alcalin, controlul pH-ului este mult mai uşor decît în sistemele tradiţionale.
Reacţiile de precipitare decurg în general la o unitate de pH sub valoarea lui obişnuită.

Informations Chimie, nr.318, iun.1990, p.80

L.B.

Siliconi noi

Societatea Rhône-Poulenc a pus la punct un nou sistem de elastomeri pe bază de siliconi care fac priză accelerată la temperatura ambiantă. Ei se numesc Rhodorseal AX şi AXAD. Apariţia acestei game de siliconi a reuşit să rezolve o serie de probleme proprii siliconilor acetici: viteza de polimerizare variabilă în funcţie de higrometrie, polimerizarea lentă în structuri groase degajarea de acid acetic, putere adezivă slabă. Principala schimbare constă în procedeul de polimerizare. Reacţia chimică de tip acid + bază —>sare + apă este independentă de higrometria ambiantă, permiţînd siliconului să polimerizeze rapid în masă chiar la temperatura ambiantă, conservînd toate proprietăţile mecanice şi de aderenţă. Siliconul este pe bază de acetoxisilan care reacţionează cu o bază (var). Apa produsă prin reacţie este reciclată în procesul de polimerizare. Acidul acetic, care se formează, este consumat de bază, ceea ce scade riscul coroziunii. Această reacţie poate fi supra-activată prin ridicarea temperaturii. Aceşti siliconi sînt utilizaţi pentru lipire şi etanşeitate.

Informations Chimie nr. 318, iun. 1990, p. 80

L. B.

Utilizarea biocatalizei în cosmetică

Societatea BioEurope a pus la punct o serie de produse chimice utilizate în cosmetică cum sînt: maliltirosina, un activator pentru bronzat, a doua generaţie de lipozomi şi oligopeptide utilizate contra îmbătrînirii pielii. Procedeul de biosinteză al maliltirosinei utilizează condensarea enzimatică a acidiului L- malia pe funcţia amină a L-tirosinei. De o mie de ori mai stabilă decît L-tirosina, maliltirosina se încorporează direct în formulele de creme solare. Această tehnologie se utilizează şi la prepararea altor derivaţi solubili ai aminoacizilor naturali şi cu principii active farmaceutice. Pentru fabricarea lipozomilor, societatea BioEurope a pus la punct procedee de extracţie şi de purificare a sfingolipidelor de origină animală. Produsele obţinute nu conţin gangliozide, lipide care pot prezenta un caracter alergizant. Procedeele de producere a sfingolipidelor au permis să se obţină lipozomi de a doua generaţie, optimizînd penetrarea principiilor active cosmetice. Oligopeptidele utilizate contra îmbătrînirii pielii se sintetizează prin reversia hidrolizei cu ajutorul proteazelor. Îmbătrînirea se caracterizează prin rigidizarea fibrelor de colagen, de la nivelul dermei, din cauza formării legăturilor covalente, sub acţiunea unei enzime, L-lizinoxidaza. Oligopeptidele evită formarea acestor legături.

Informations Chimie nr. 318, iun. 1990 p. 93.

L.B.

Catalizatori de conversie a metanului

Cercetătorii de la Universitatea din Oxford au descoperit o nouă serie de catalizatori pe bază de ruteniu care măresc viteza de selectivitate a conversiei metalului în gaz de sinteză. Catalizatorii de tip $(Lantanide)_2Ru_2O_7$ sînt foarte activi în oxidarea parţială a metanului la o temperatură de aproximativ 775^0C în loc de $1\,200^0C$, cum este necesară în mod obişnuit.

Informations Chimie nr. 319, iun-iul. 1990, p. 94

L.B.

Selectivitatea catalizatorilor de oxidare

Studiile făcute la Institutul de cercetări privind catalizatorii de la Villeurbanne au permis să se pună în evidenţă posibilitatea de a controla selectivitatea oxidării hidrocarburilor nesaturate. Aceasta se realizează prin frînarea dezvoltării feţelor cristaline ale catalizatorilor pe bază de oxizi. Această sensibilitate reacţională la structură a fost obţinută prin frînarea creşterii granulelor de oxizi. Cei mai mulţi catalizatori industriali de oxidare au o compoziţie complexă în care elementul molibden pare să joace un rol fundamental. Experienţele au condus la găsirea unor catalizatori de oxid de molibden MoO_3 masivi sau MoO_3 pe suport de grafit care pot fi utilizaţi pentru oxidarea menajată a propenului, a butenului şi a izobutenului.

Informations Chimie nr. 319, iun-iul. 1990, p. 94

L.B.

Elastomer reactiv

Societatea Hansi Chemie GmbH a pus la punct un nou elastomer reactiv pe baza unui copolimer de răşini epoxidice şi elastomeri siliconici, denumit "Albiflex". Astfel se combină proprietăţile răşinii cu ale elastomerului: elasticitate şi rezistenţă mare, absorbţie scăzută de umiditate, rezistenţă mare la temperatură şi îmbătrînire şi manipulare uşoară. Produsul poate fi prelucrat la temperatura obişnuită şi fără solvent şi se poate utiliza ca metanol de bază pentru adezivi elastici, pentru etanşări, ca material de încapsulare precum şi ca acoperiri pentru componenţi electronici şi electrici.

Europa Chem, nr. 34-35, aug. 1990, p. 10

L.B.

Purificarea gazelor reziduale

La instalaţia de fabricare a litoponului de la Duisburg-Homberg s-a amenajat un echipament de purificare a gazelor reziduale prin procedeul "Solinox" pus la punct de societatea Linde A.G. Gazele care se produc în timpul reducerii baritinei în sulfură de bariu (un produs iniţial pentru pigmenţii albi) în trecut erau eliberaţi în atmosferă după îndepărtarea prafului într-un electrofiltru.
În prezent procedeul Solinox reduce conţinutul gazelor reziduale în substanţe poluante sub limitele impuse de reglementări. În prima fază se îndepărtează în ape de spălare componenţii solubili în apă cum sînt acidul clorhidric, acidul fluorhidric precum şi prafurile. În faza a doua se dezvoltă selectiv, la temperatură scăzută, cu ajutorul unui solvent organic, bioxidul de sulf şi hidrocarburile în special cele cu 5 şi mai mulţi atomi de C. Pentru regenerarea solventului, substanţele dezvoltate sînt din nou expulzate la aproximativ 100^0C producînd un gaz cu un conţinut de bioxid de sulf de 85 mol. %. Acesta poate fi introdus în cuptoarele cu strat fluidizat ale instalaţiilor de acid sulfuric.

Europa Chem, nr. 28, iul. 1990, p. 9

L.B.

Perfecţionări ale procedeelor de obţinere ale acidului sulfuric

După dezvoltarea tehnologiei cu dublă absorţie din anii '60, procedeele din industria acidului sulfuric s-au schimbat foarte puţin, de exemplu: numărul straturilor de catalizatori prin care a trecut gazul, înainte şi după absorbţia intermediară (2+2, 3+1 sau cîte odată 3+2), dispunerea răcirii între straturi, tipuri de dispozitive pentru transfer de masă, utilizate pentru instalaţia de absorbţie şi turnul de răcire. Însă, aceste schimbări nu au modificat principiile procesului. În timp ce au fost realizate îmbunătăţiri mari în procesele auxiliare (de exemplu topirea minereurilor), sursele de dioxid de sulf, pentru un considerabil număr de instalaţii de acid sulfuric şi procesele pentru purificarea sau reconcentrarea acidului sulfuric uzat, au fost limitate, destinate unor scopuri speciale, ca de exemplu în prelucrarea gazelor de alimentare neuscate de la combustia hidrogenului sulfurat rezidual.
În instalaţia de ardere a sulfului, aproximativ un sfert din căldura de reacţie era îndepărtată din circuitul acid, fiind considerată de calitate inferioară. Numai cînd schimbătoarele de căldură cu talere şi spirală, din oţel inoxidabil,

au început să înlocuiască refrigeratoarele în cascadă, a fost posibilă creşterea temperaturilor în circuitele acidului, de la 65-70^{0}C, la 90-95^{0}C, putînd fi astfel recuperată căldura reziduală pentru scopuri de încălzire la nivel scăzut, cum ar fi preîncălzirea apei de alimentare a cazanului. Ulterior, s-a constatat că schimbătoarele de căldură tubulare, cu protecţie anodică, rezistă la temperaturi înalte (125-160^{0}C) şi astfel au putut fi utilizate pentru creşterea presiunii aburului.

Ca rezultat al acestui progres, în anii recenţi, eficienţa energiei în instalaţiile de acid sulfuric a fost îmbunătăţită foarte mult de la 1,2 kg abur/kg acid în anii '70, la mai mult de 1,8 kg abur/kg acid în anii '80. Pentru că această mare cantitate de abur nu poate fi utilizată în totalitate în instalaţie, s-au construit instalaţii auxiliare pentru cogenerarea energiei electrice. Chiar şi în aceste condiţii, însă, peste 20% din căldura totală disponibilă este încă pierdută în apa de răcire.

O dezvoltare tehnologică a intervenit în 1982 cînd firma Monsanto a introdus un nou sistem de recuperare "Enviro-Chem's Heat Recovery System (HRS), care poate recupera 95% căldură de proces, ca abur. Baza acestei tehnologii a constituit-o descoperirea procentului scăzut de coroziune a oţelului inoxidabil utilizat la scară industrială, la concentraţii ale acidului sulfuric peste concentraţia normală de funcţionare de 98% H_2SO_4.

În procedeul HRS, în turnul de absorbţie, concentraţia este menţinută la 99-100%, la care coroziunea echipamentului din oţel inoxidabil este minoră la temperaturile de funcţionare (190- 200^{0}C) care sînt destul de înalte pentru a genera abur la presiune medie (10 bari). În prezent sînt în funcţiune, pe plan mondial, trei instalaţii-HRS şi alte trei sînt în construcţie.

Programele de cercetare şi dezvoltare, combinate cu experienţa cîştigată din proiectare şi utilizarea procedeului HRS, a condus la alte dezvoltări majore care au perfecţionat semnificativ sistemul de recuperare a căldurii. Noul procedeu Monsanto se bazează pe combinaţia a două tehnologii: procedeele HRS şi de cataliză umedă. În noul procedeu, toată căldura este recuperată ca abur şi este eliminată necesitatea apei de răcire în instalaţia de acid sulfuric, iar căldura este transferată de la producerea aburului de presiune medie, la producerea aburului de presiune înaltă.

Pentru viitor se pare că vor avea succes procedeele axate pe generarea unei cantităţi maxime de energie electrică. Utilizînd procedeul Monstanto într-o instalaţie de 2 500 t/zi, poate fi exportată o cantitate de cel puţin 32 MW electricitate în timp ce costurile capitale pentru noul proiect (44 mil $) este numai cu 6 mil $ mai mari decît în instalaţia convenţională.

Oxidarea în stare de regim nepermanent a dioxidului de sulf pentru producerea acidului sulfuric, care a fost dezvoltată în URSS, a fost testată, la scară industrială, de cîţiva ani şi a prezentat o înaltă eficienţă. Procedeul este utilizat, în principal, în industria metalelor neferoase pentru prelucrarea gazelor cu concentraţii scăzute şi variabile de dioxid de sulf (1,5-7,5% SO_2).

În instalaţiile de acid sulfuric din complexele metalurgice, există o problemă potenţială în ceea ce priveşte balanţa de apă. Cu cît concentraţia de dioxid de sulf în gazul de alimentare este mai mică, cu atît mai mic trebuie să fie şi conţinutul de umiditate, dacă se intenţionează să se menţină concentraţia în circuitul acid. Însă, limita inferioară a concentraţiei de dioxid de sulf este fixată, în principiu, de considerente legate de balanţa căldurii. Căldura de reacţie produsă în straturile de catalizator este utilizată la reîncălzirea gazelor care părăsesc turnul de uscare. Cu cît concentraţia dioxidului de sulf în gazul de alimentare este mai scăzut, cu atît mai mare este volumul gazului. În plus, din cauza diluţiei gazului de proces, gradientul de temperatură, între gazul cald de proces şi gazul rece de alimentare, este mic.

Prin urmare, în zona schimbătorului de căldură, deoarece se produce o creştere a cantităţii de gaz de alimentare reîncălzit, conţinutul de dioxid de sulf din gazul de alimentare scade devenind neeconomic la aproximativ 3-3,5% SO_2.

Procedeul reversibil împiedică apariţia acestor probleme prin utilizarea "masei de catalizator" ca un mediu de depozitare a căldurii. Aceasta absoarbe alternativ căldura de reacţie şi o transmite gazelor intrate, cu ajutorul, în mare măsură, a schimbătoarelor de căldură.

Ideea de bază a acestui procedeu este schimbarea periodică a direcţiei fluxului de gaz, peste un strat fix de catalizator. Amestecul de gaz de admisie preia iniţial căldura de la catalizator, răcindu-l în timpul procesului. Reacţia începe numai atunci cînd gazul atinge temperatura de iniţiere şi acesta încălzeşte zona inferioară a masei de catalizator. Efectul de răcire progresivă a gazului de admisie înseamnă că reacţia se deplasează treptat, înainte, în masa catalizatorului, pînă se apropie de orificiul de evacuare, unde fluxul de gaz este inversat, iar reacţia progresează prin catalizator în direcţie opusă.

Deşi, dispunerea fluxului de gaze în jurul convertizorului este complet diferită faţă de procedeul convenţional, este posibilă utilizarea acestei tehnici în instalaţii cu dublă absorbţie.

În prezent sînt şase instalaţii industriale cu un singur contact, care utilizează procedeul reversibil în U.R.S.S. Prima instalaţie industrială cu dublu contact a intrat în funcţiune la Balkhas în anul 1989. Aceasta prelucrează gazele de la topitoria de cupru, conţinînd 9-11% SO_2 şi utilizează procedeul reversibil în treapta a doua a conversiei. În comparaţie cu instalaţia convenţională cu dublă absorbţie, suprafaţa de schimb de căldură a fost redusă la aproximativ jumătate. Schimbătoarele de căldură sînt utilizate numai pentru încălzirea gazului înainte de prima treaptă a conversiei, care măreşte mult stabilitatea termică în convertizor. Un schimbător de căldură mic este utilizat pentru încălzirea amestecului la 150-180^{0}C, înainte de cea de-a doua treaptă, în vederea prevenirii condensării acidului sulfuric pe valve şi în stratul de catalizator din a doua treaptă. Treapta a doua a conversiei funcţionează permanent cu concentraţia dioxidului de sulf în domeniul 0,7-1,1%, pentru o conversie de 95-96%. Conversia generală în instalaţie este 99,4-99,6%.

Pe baza experienţei, în urma investigaţiilor teoretice şi experimentale şi a operaţiunilor industriale, Institutul de Cataliză din Novosibirsk, U.R.S.S., este în prezent, în faza de a putea recomanda procedeul reversibil pentru o serie de aplicaţii industriale.

În sistemele cu absorbţie dublă, utilizînd gaze conţinînd 10-12% SO_2, procedeul reversibil este utilizat în treapta a doua a conversiei, în timp ce procedeul tradiţional este utilizat în prima treaptă. Catalizatorul, în treapta a doua, este între două straturi de material inert.

Pentru utilizarea procesului reversibil pe această cale, nu sînt necesare schimbătoare de căldură pentru încălzirea gazelor înainte de absorbţia intermediară, astfel, reducîndu-se greutatea metalului cerut.

Pentru sistemele cu dublă absorbţie cînd prelucrarea gazelor cu concentraţie de dioxid de sulf este mai mică de 10%, procedeul reversibil este recomandat pentru ambele trepte de conversie.

Pentru gazele metalurgice conţinînd 3,5-7% SO_2, a doua treaptă are loc într-un singur strat de catalizator, în timp ce în condiţiile unui flux reversibil, periodic, este nevoie, de obicei, în prima treaptă, de unul sau două straturi de catalizator.

Recent, în procesul reversibil s-au realizat progrese pentru mărirea gradului de conversie a gazelor conţinînd 1,5-4,5% SO_2 la 97,5%, în timp ce se reduce încărcarea catalizatorului cu un factor de 1,2-1,4. Acestea au fost atinse prin utilizarea unor schimbătoare de căldură mici.

La mijlocul anilor '80, Haldor Topsoe A/S a introdus o nouă versiune a procedeului său WSA (Wet gas Sulphuric Acid) pentru îndepărtarea compuşilor sulfuroşi din gazele reziduale dintr-o serie mare de procese. Prin acest proecedeu sînt recuperate peste 99% sulf din gazele reziduale sub formă de acid sulfuric concentrat (93 - 98% în greutate). Nu se produc deşeuri sau ape reziduale şi nu se consumă, în plus, nici un produs chimic sau material brut. Trei instalaţii, care utilizează procedeul WSA, sînt în funcţiune şi alte opt vor

intra în funcţiune în următorii doi ani. Prima instalaţie industrială (aprilie 1986), recuperează dioxidul de sulf din gazele reziduale de la cuptorul de calcinare a sulfurii de molibden. Bioxidul de sulf gazos, este primit de la instalaţia de spălare, la aproximativ 25°C. Preîncălzirea are loc iniţial în condensatorul WSA. Altă încălzire, la aproximativ 395°C, are loc în schimbătorul de căldură gaz/gaz, din oţel carbon. Reciclarea dioxidului de sulf gazos cald asigură operaţiile din schimbătorul de căldură gaz/gaz, fără coroziune. Încălzirea finală la aproximativ 420°C este realizată printr-un încălzitor electric. Dioxidul de sulf este oxidat într-un reactor catalitic utilizînd catalizator VK-38 Topsoe. Trioxidul de sulf gazos rezultat este răcit la ≈260°C într-un schimbător de căldură gaz/gaz, din care o parte din trioxidul de sulf este hidratat la acid sulfuric, în stare de vapori. Următoarea răcire, la mai puţin de 100°C, condensează şi concentrează acidul produs la aproximativ 97% în greutate. Această răcire are loc în condensatorul WSA. Gazul curat din condensatorul WSA este răcit cu aer, la ≈50°C înainte de a fi trimis la coş. Acidul este răcit şi pompat într-un rezervor de depozitare din oţel carbon.

Pentru comparaţie, o instalaţie de acid sulfuric convenţională recuperează 99 kJ/mol SO_2, în timp ce o instalaţie WSA recuperează 269 kJ/mol SO_2, rezultînd dintr-un consum foarte mic de energie. Fluxul de gaz variază în acest caz de la ≈7 000 - 12 000 Nm^3/h. Gazele, practic, nu conţin particule de praf, nu se produce nici o degradare mecanică a catalizatorului. Conversia tipică este 95,6%. Acidul de calitate tehnică este cuprins între 96,0% şi 97,5% în greutate. Problema cea mai serioasă în acest procedeu este coroziunea învelişului condensatorului WSA din cauza proastei funcţionări a separatorului de picături aflat înainte de scruber, care antrenează apa acidulată.

A doua instalaţie a firmei Halder Topsoe este o instalaţie experimentală care îndepărtează atît oxizii de azot cît şi dioxidul de sulf din gazul de fum într-un cazan încălzit cu cărbune la 110 MW. Gazele de fum din cazan sînt desprăfuite pe un filtru sac cu aer, în contra-curent, utilizînd membrană din PTFE/saci din fibre de sticlă. Apoi sînt încălzite cu gazul conţinînd trioxid de sulf de la reactorul de dioxid de sulf într-un schimbător de căldură. Oxizii de azot sînt reduşi cu amoniac la azot şi apă, utilizîndu-se catalizator DNX monolitic Topsoe care permite prafului să treacă cu uşurinţă. După denitrificare, gazul este încălzit la 400-420°C într-un arzător, înainte de a intra în reactorul de oxidare a dioxidului de sulf care conţine doi catalizatori verticali. La intrarea în reactor, gazul este răcit în două trepte, prima în schimbătorul de căldură gaz/gaz, şi cea de a doua, în condensatorul WSA. Într-o instalaţie mai mare, ca de exemplu instalaţia numită SNOX, în prezent în construcţie, cu capacitate de un milion-Nm^3/h, acest flux este utilizat ca aer preîncălzit de ardere (≈205°C) pentru boilere. După răcire, acidul este trimis într-un rezervor de depozitare din oţel carbon. Acidul este clar şi conţinutul său de metal, exemplu vanadiu, cadmiu, nichel, arsen şi plumb, este sub 0,4 ppm, fiind satisfăcător pentru utilizări în industria îngrăşămintelor şi în general în industria chimică. Ca şi în prima instalaţie, se utilizează numai oţel carbon şi oţel cu conţinut scăzut de molibden, cu excepţia condensatorului WSA şi instalaţie de răcire a acidului pentru care se utilizează ceramică, sticlă, PTFE şi/sau plumb. A treia instalaţie WSA, cea mai recentă, a fost construită atît pentru cocserii, cît şi pentru rafinării şi industria chimică. În acest caz sulful este recuperat din instalaţia de spălare a gazelor din cocserii. Dioxidul de sulf gazos părăseşte incineratorul de hidrogen sulfurat gazos la 420°C şi este dirijat la un reactor de oxidare. Acest reactor conţine un strat adiabatic de catalizator Topsoe VK 48 (catalizator de oxidare a dioxidului de sulf cu 7-9% V_2O_5), şi este urmat de un subansamblu tubular răcit, conţinînd catalizator VK 38. Răcirea este asigurată prin circularea sărurilor topite (un amestec de azotat de potasiu, azotat şi azotit de sodiu) spre un cazan de abur, producînd abur la 38 bari. Trioxidul de sulf gazos părăseşte reactorul la aproximativ 420°C şi este răcit în două trepte. În prima treaptă, cea mai mare parte din trioxidul de sulf este hidratată în vapori de acid sulfuric iar căldura din hidratare este degajată în sarea de răcire. Gazul acid pătrunde în condensatorul WSA la aproximativ 270°C şi este răcit cu aer la aproximativ 100°C, din care acidul este condensat şi concentrat. Aerul este amestecat cu gazele reziduale înainte de a fi trimis la coş. Materialele utilizate pentru instalaţie sînt oţel carbon şi aliaj din oţel cu conţinut mic de molibden. Sarea topită utilizată ca agent de răcire este necorozivă. Din cauza temperaturilor, aliajul de oţel/molibden este utilizat pentru aceste părţi ale sistemului. Circularea sării topite, viscozitatea şi tensiunea superficială scăzută, se realizează cu ajutorul a două pompe cu agitatoare submersibile.

Reprelucrarea acidului sulfuric uzat. Deşi acidul sulfuric este utilizat în multe procese industriale, în multe cazuri, nu constituie produsul final. În schimb acidul diluat, rezidual, este contaminat adesea cu diferite impurităţi, în funcţie de procedeul utilizat. Deoarece standardele privind protecţia mediului înconjurător devin din ce în ce mai stringente, industriile încep să fie forţate să înceapă regenerarea acidului uzat astfel ca acesta să poată fi recirculat. Există trei opţiuni importante pentru regenerare şi recirculare, toate necesitînd o preconcentrare iniţială a acidului diluat la 20-75% H_2SO_4. După preconcentrare, acidul poate fi utilizat fie direct în alte procese, fie descompus termic la dioxid de sulf pentru conversia la acid sulfuric, acesta fiind supus la concentrare şi purificare la 75-98% H_2SO_4. De mulţi ani, acidul sulfuric uzat a fost concentrat la 96-97% H_2SO_4 prin evaporarea apei.

În 1915, Büsching a înregistrat un patent pentru o instalaţie în care cazanul din fier turnat cu încălzire directă cu gaz de ardere, a fost utilizat drept evaporator. Principalele dezavantaje ale acestui sistem sînt: viaţa limitată a cazanelor din fier turnat în contactul prelungit cu acid sulfuric cu concentraţie înaltă şi pericolul în caz de infiltraţie. Acest procedeu care este utilizat încă şi în prezent, a constituit baza de la care firma Bertrams AG din Elveţia a pornit, îmbunătăţind echipamentul. În prezent Bertrams are tehnologii pentru regenerarea multor tipuri de acizi uzaţi. Acestea includ: concentrarea acidului sulfuric uzat, cu sau fără purificare oxidativă, pentru descompunerea urmelor de materiale organice, pentru a permite recircularea la aceeaşi utilizatori, de exemplu în procese de nitrare; concentrarea acidului uzat pentru reutilizare în diferite procese, de exemplu în industria îngrăşămintelor; preconcentrarea acidului sulfuric înainte de descompunerea termică pentru reducerea consumului de energie în procesele de cracare; şi instalaţii de concentrare a acidului sulfuric, integrate (de exemplu producţia de alcooli secundari sau recircularea acidului sulfuric în sisteme de uscare a clorului).

Aceste procese sînt, totuşi, nepotrivite pentru diferite alte tipuri de acid uzat. Sărurile dizolvate, cum ar fi sulfatul de amoniu nu sînt îndepărtate din acid şi purificarea prin oxidare nu este de obicei recomandabilă pentru acizii conţinînd o proporţie înaltă de produse organice cu punct înalt de fierbere sau nevolatile - de exemplu de la procese de alchilare sau procese de rafinare a ţiţeiului.

Preconcentrarea Proiectarea stadiului de preconcentrare depinde de cantitatea de material trecută prin instalaţie, gradul de concentrare şi calitatea acidului uzat. O economie substanţială de energie poate fi asigurată, în multe cazuri, prin utilizarea efectului dublu sau triplu, de evaporare, în care conţinutul de căldură al vaporilor de la stadiul ulterior este utilizat la încălzirea pre-evaporatoarelor. Funcţie de calitatea acidului uzat, se utilizează "stratul de cădere" sau "circulaţia forţată a evaporatoarelor". Diverse materiale de construcţie includ metale cum ar fi Hastelloy C sau zirconiu, grafit sau material plastic. Într-un sistem convenţional de preconcentrare în trei stadii, primele două evaporatoare funcţionează sub vacuum iar al treilea evaporator, la presiunea atmosferică.

Concentrarea finală / purificarea. Acidul ajuns în secţia de concentrare finală este deja la o concentraţie de 70-75% sau mai mult. Totuşi, pentru materialul inferior trecut prin instalaţie care nu justifică treapta de preconcentrare, poate fi alimentat acid diluat de orice concentraţie.

Lucrînd sub vacuum de 80-100 mbari, care poate fi atins la temperaturi normale ale apei de răcire, acest stadiu este capabil să asigure concentraţia finală a acidului în intervalul 96-98% H_2SO_4. Posibilitatea asigurării unei astfel de concentraţie înaltă, în aceste condiţii, se datorează utilizării oţelului emailat care posedă rezistenţă înaltă la coroziune. Prin utilizarea circulaţiei forţate şi a evaporării limitate, este prevenită funcţionarea defectuasă pe suprafeţele de transfer a căldurii. Sistemul de încălzire care este integrat în instalaţia de concentrare, este proiectat pentru eficienţa înaltă a combustiei, independent de utilizarea combustibilului. Gazele, fracţiile petroliere sau reziduurile de combustibil lichid sînt toate posibile iar în instalaţiile mici, mediul de transfer de căldură poate fi încălzit cu electricitate.

Pentru instalaţiile foarte mici, acidul poate fi încălzit direct prin elemente de încălzire din cuarţ imersat în acid sulfuric. Produsele organice cu punct de fierbere înalt, pot fi îndepărtate prin injectarea unui agent de oxidare în acest stadiu, în care caz schimbătorul de căldură din oţel emailat, de asemenea, serveşte ca un reactor, asigurînd maximum de îndepărtare al produselor organice pentru consum minim de agent de oxidare.

Alte două procedee de recuperare a acidului uzat au fost dezvoltate de firma Davy Mc Kee. Acestea sînt: regenerarea acidului sulfuric de calitate înaltă sau oleum prin descompunerea acidului uzat şi producerea acidului de calitate comercială din gazele provenite din producerea fibrelor viscozice prin procedeul de dublă absorbţie a gazelor umede.

În prezent, procedeul de descompunere termică este utilizat în reprelucrarea acidului uzat din rafinării şi din procesele de nitrare din industria de materiale plastice, fibre sintetice şi din industria chimică organică. Ca rezultat al recentelor convenţii, Bayer AG din Leverkusen şi Davy McKee AG, din Frankfurt, cooperează în acest domeniu. Davy a construit în 1978 un cuptor de descompunere pentru uzina din Dormagen a firmei Bayer. Lucrînd în colaborare cu Bayer, Davy va fi capabilă să asigure instalaţiile de descompunere pentru o gamă largă de acizi uzaţi şi de asemenea va avea dreptul la punerea la dispoziţie a "Knowhow" după mulţi ani de experienţă operaţională. Eficienţa descompunerii depinde, în principal, de generare de particule de lichid, (cele mai mici posibile) şi amestecarea acidului, combustibilului şi aerului de combustie cît mai completă şi eficient posibilă. Din cauza transferului de masă şi a schimbului de căldură rapide şi intensive, sînt necesare numai reacţii de mică intensitate. Sînt utilizate două sau trei componente de arzătoare, funcţie de cantitatea şi tipul de materiale care urmează a fi descompuse. Aerul şi/sau aburul servesc ca agent de atomizare. Arzătoarele combinate gaz/lichid sînt de asemenea disponibile. Poate, de asemenea, fi utilizat un cuptor de descompunere drept incinerator pentru alte produse reziduale lichide sau gazoase nesulfuroase. Aproximativ 50% din energia furnizată poate fi recuperată din gaze şi vapori generaţi în timpul descompunerii sub formă de abur saturat sau aer cald. Gradul de recuperare a căldurii depinde de prezenţa impurităţilor în acidul sulfuric uzat. Impurităţile, care formează o topitură, sînt evacuate de pe fundul cuptorului continuu sau periodic.

Preîncălzitorul de aer este un schimbător de căldură special proiectat. Din cauza fluxului direct gaz/aer, coroziunea este împiedicată. Preîncălzitorul de aer este în funcţiune în Leverkusen de peste opt ani. Din motive de coroziune, cazanele recuperatoare funcţionează la presiuni de 60-80 bari cu circulaţie forţată. Aburul saturat este supraîncălzit în cazan sau într-o unitate separată. Cazanul este adaptat pentru a corespunde condiţiilor speciale de funcţionare. Este proiectată special o unitate de călire/spălare după preîncălzitorul de aer, care, împreună cu precipitatorul electric, garantează o eficienţă înaltă a spălării gazului. Cel de al doilea procedeu se bazează pe recuperarea H_2SO_4 din gazele exaustive, din procesul de obţinere a fibrelor viscozice, conţinînd H_2S şi CS_2 în diferite concentraţii. Firma Davy a dezvoltat un procedeu cu dublă absorbţie a gazelor umede care utilizează gaze conţinînd ≈ 42% în volum H_2S şi 13% în volum CS_2 plus sulf adiţional ca materie primă. Prima instalaţie a fost proiectată şi construită pentru firma Lenzing AG în Austria. Este în funcţiune de 4 ani, producînd 98,5% H_2SO_4 cu o conversie de 99,8% SO_2 / SO_3.

Acidul produs conţine un nivel deosebit de scăzut de fier şi dioxid de sulf şi practic nu conţine azot. Precedeul se bazează pe o experienţă de peste 40 ani, cu o singură cataliză a gazului umed. Este, de fapt, un procedeu de cataliză umedă/uscată, deoarece cuprinde trei straturi de cataliză a gazului umed şi al patrulea strat uscat după stadiul intermediar de absorbţi . Deoarece ceaţa acidă este formată în fază gazoasă în timpul răcirii, proiectarea turnului de absorbţie intermediară şi a unui eliminator de ceaţă este de o importanţă fundamentală. O întreţinere specială păstrează toate temperaturile gazului sub temperatura de condensare.

Prin utilizarea unui filtru special din fibre de sticlă este posibil a se asigura conţinutul de trioxid de sulf sub 50 mg/Nm^3 după absorbţia intermediară şi mai puţin de 10 mg/Nm^3 în gazul de coş.

Sulphur, nr.210, sep.-oct., 1990, p.24.

L.P

Obţinerea formaldehidei prin diluarea amestecului de metanol-aer cu gaze reziduale recirculate

Procedeul principal de obţinere a formaldehidei la scară industrială se bazează pe conversia oxidativă a metanolului utilizînd argintul drept catalizator.

Formaldehida se obţine sub formă de soluţie apoasă 37-40% conţinînd pînă la 11% metanol nereacţionat. Utilizarea acesteia în sinteza organică industrială conduce la formarea unor cantităţi mari de formaldehidă şi metanol, crescînd astfel consumurile de materii prime şi resurse energetice. Inconvenientele amintite au putut fi evitate prin utilizarea unor soluţii mai concentrate (50-55% - formaldehidă), slab metanolice (2-3%) care se obţin în prezent prin rectificarea soluţiilor metanolice. Şi în acest caz există însă inconveniente, şi anume se observă o creştere a consumului de metal şi de energie. Una din principalele direcţii ale perfecţionării procesului, în scopul obţinerii formaldehidei mai concentrate, cu conţinut scăzut de metanol, este creşterea gradului de conversie al metanolului cu păstrarea selectivităţii înalte a formaldehidei.

Aceasta se poate realiza prin creşterea conţinutului de oxigen în amestecul de reacţie, cu asigurarea protecţiei contra exploziei. O metodă de soluţionare foarte eficientă a acestei probleme constă în diluarea amestecului de metanol-aer cu gaze reziduale recirculate. În acest scop s-a studiat influenţa parametrilor procesului de obţinere a formaldehidei pe catalizator de argint, asupra gradului de conversie a metanolului şi a selectivităţii formaldehidei în condiţiile recirculării gazelor reziduale în scopul obţinerii soluţiilor concentrate de CH_2O, slab metanolice.

Cercetările au fost efectuate pe instalaţie pilot, utilizîndu-se catalizatori träger-argint (25% argint pe alumosilicat, în intervalul de temperaturi 540-740°C la raporturi molale: oxigen/ metanol-(0,38-0,65)/1; gaze recirculate/ metanol-(1-2)/l; apă/metanol-0,76/l. Produsele lichide ale reacţiei, care conţin formaldehidă, metanol, acid formic şi apă şi produsele gazoase care conţin oxizi de carbon, oxigen nereacţionat, hidrogen şi azot au fost analizate prin cromatografie gaz/lichid. Influenţa parametrilor procesului a fost evaluată potrivit gradului de conversie al metanolului şi selectivităţii formaldehidei. Diluarea amestecului iniţial de reactivi cu gazele reziduale recirculate permite modificarea limitelor de explozie ale amestecului de metanol/aer, iar drept rezultat conţinutul de

oxigen poate fi mărit considerabil. Gradul de conversie al metanolului, odată cu creşterea temperaturii de la 540°C pînă la 650°C, creşte de la 58% pînă la 97%. Peste 650°C gradul de conversie al metanolului rămîne constant. Selectivitatea maximă a formaldehidei se obţine la temperaturi între 640-670°C. O asemenea dependenţă este determinată de modificarea raportului stadiilor omogene şi eterogene ale procesului de conversie oxidativă a metanolului. Odată cu creşterea temperaturii peste 670°C se măreşte rolul stadiilor omogene (în care au loc transformările formaldehidei formate) şi scade selectivitatea. Dependenţa gradului de conversie a metanolului şi a selectivităţii formaldehidei de compoziţia reactivilor este în concordanţă cu compoziţia produselor lichide ale reacţiei de conversie oxidativă a metanolului la diferite raporturi molale oxigen/metanol şi gaz recirculat/metanol.

S-au putut determina astfel parametrii optimi ai conversiei oxidative a metanolului pe catalizatori träger-argint în condiţiile recirculării gazelor reziduale, cu scopul obţinerii soluţiilor care conţin 50-55% formaldehidă şi cel mult 2-3% metanol; raportul molal oxigen/metanol=1,6/1 iar temperatura de contact de 640-670°C.

Himiceskaia promîşlennost, nr.5, mai1990, p.10.

L.P.

Utilizarea nichelului drept catalizator pentru hidrogenarea acizilor graşi nesaturaţi

În anul 1901 a fost descoperit un procedeu pentru hidrogenarea acizilor graşi nesaturaţi, a grăsimilor şi uleiurilor, cu ajutorul unui catalizator de nichel în fază lichidă.

Catalizatorul utilizat în prezent se caracterizează prin activitate şi selectivitate mărite. În domeniul menţionat, acest catalizator are bune perspective. Activitatea mărită a catalizatorului a condus la scurtarea timpului de hidrogenare şi/sau la o reducere a şarjei de catalizator. Astfel, în 1920 erau necesare 2 kg Ni/t ulei, în 1950 sub 1 kg Ni/t ulei, în 1980 ≈ 0,4 kg Ni/t ulei iar în 1990 ≈ 0,35 kg Ni/t ulei. Este rezistent la otrăvire şi are bune proprietăţi de filtrare.

Deşi, de exemplu în cataliza organică, enzimele cîştigă din ce în ce mai mult teren, catalizatorul pe bază de nichel va fi tot mai mult solicitat în domeniul hidrogenării uleiurilor, grăsimilor şi a acizilor graşi.

Selectivitatea mai ridicată a catalizatorului implică şi îmbunătăţirea proprietăţilor fizice ale materiilor: conţinutul de fază solidă, punctul de topire, durata de viaţă şi culoarea. Pe lîngă creşterea gradului de activitate se obţine şi o rezistenţă deosebită împotriva produselor care atacă catalizatorul şi astfel cantitatea necesară de catalizator este mai redusă.

În general consumul de catalizator pentru hidrogenarea uleiurilor de plante este mai redus decît cel necesar pentru hidrogenarea unturii de peşte.

Consumul mondial de uleiuri din plante a crescut faţă de consumul de grăsimi.

În ultimii ani s-au pus la punct diferite tehnici de hidrogenare care implică, prin optimizarea condiţiilor de reacţii, reducerea timpului de hidrogenare şi a consumului de catalizatori. Sulful şi fosforul care sînt cuprinşi în cantităţi mici în unele materii prime, dăunează catalizatorului de nichel şi conduc la creşterea cantităţii acestuia.

Tendinţele care se manifestă în prezent de a pune la punct catalizatori cu selectivitate mai mare se pare că se vor modifica treptat, activitatea de cercetare fiind orientată către catalizatori cu utilizări specifice.

Chemische Industrie, nr.10, oct.1990, p.52.

L.P.

Interzicerea utilizării azotaţilor în culturile de pomi fructiferi

În Uzbekistan, URSS, este interzisă utilizarea azotatului de amoniu drept îngrăşămînt pentru pomii fructiferi, pepeni şi alte culturi specifice. Interdicţia a intervenit în urma sesizărilor institutelor medicale şi academice, care au arătat că fructele din această ţară au fost contaminate cu nitraţi. De asemenea, băuturile din aceste fructe au fost afectate. Restricţiile acoperă furnizarea azotaţilor în sectorul agricol de stat, cooperative şi sectorul particular. Sînt menţionate nivelele maxime permise de azotaţi şi produsele alimentare nu vor fi acceptate pentru vînzare fără un certificat în care să fie menţionat conţinutul de azotat. Alte îngrăşăminte cu azot nu au fost afectate de aceste măsuri.

Fertilizer International, nr.289, sept.1990, p.22.

L.P.

Perspectivele metil-terţ-butileterului (MTBE) în Japonia

În curînd metil-terţ-butileterul (MTBE) va fi utilizat şi în Japonia. De fapt, unii producători de benzină din Japonia au testat deja MTBE.

Motivul pentru acest interes nu este legat de cifra octanică, conţinutul de plumb fiind deja, practic, inexistent. Japonia are alte planuri legate de probleme de poluare a mediului înconjurător, ca de exemplu conţinutul foarte înalt al produselor aromatice al benzinei din ţară. Utilizarea obligatorie a produselor oxigenate ar putea îmbunătăţi calitatea aerului în Tokyo şi în alte oraşe mari din Japonia. Cu vînzări ale benzinei mai mari de 30 mil.t/an, Japonia este considerată piaţa de MTBE cu cele mai bune perspective printre ţările din Orientul Îndepărtat. Producţia actuală şi viitoare din Orientul Îndepărtat este localizată, în principal, în patru ţări.

Hydrocarbon Processing, aug.1990, p.25.

L.P.

O instalaţie de desulfurare a gazelor reziduale în Polonia

Firma Lurgi GmbH, Frankfurt am Main a încheiat un contract cu cea mai mare rafinărie din Polonia (Mazovian Refining and Petrochemical Works) pentru furnizarea unei instalaţii Hydrosulfreen pentru desulfurarea gazelor reziduale, prin adsorbţie cu stadii de incinerare termică şi de utilizare a căldurii reziduale în combinaţie cu o instalaţie de recuperare a sulfului. Instalaţia care va fi construită în Plock, lîngă Varşovia, va fi proiectată pentru tratarea gazelor reziduale conţinînd sulf din instalaţiile Claus pe baza procedeului Sulfreen al firmei Lurgi, la o eficienţă de peste 90%. Un stadiu de hidroliză/oxidare, în amonte, va îmbunătăţi substanţial eficienţa conversiei şi simultan optimizează controlul emisiilor. Sulful recuperat ca subprodus prin procedeul Hydrosulfreen are o puritate de 99,9%. Acest produs va fi vîndut pe pieţele mondiale ca sulf lichid. Valoarea contractului de aproximativ 4 mil.DM acoperă furnizarea echipamentului special şi lucrările de inginerie ca şi serviciile de consulting. Cheltuielile totale de capital includ furnizările şi serviciile Poloniei în valoare de aproximativ 12 mil.DM. Timpul livrărilor şi al construcţiei s-a stabilit la 26 luni.

Hidrocarbon Processing, nr.8, aug.1990, p.31.

L.P.

Polimer biodegradabil

Polimerul Biopol pe bază de polihidroxibutirat pus la punct de cîţiva ani de societatea ICI a găsit, în prezent, prima sa utilizare. Societatea Wella îl va comercializa sub denumirea "Sanara" ca şampon condiţionat în flacoane. Produsul se obţine prin biotehnologie plecînd de la glucoză şi amidon. Biopolul este un copolimer de hidroxibutirat şi hidroxivalerat, proporţia din ultimul produs determinînd densitatea şi rezistenţa produsului final. Probele efectuate la Universitatea din Stuttgart în condiţii care simulează pe cele obişnuite, au arătat că Biopolul se degradează 30% în 19 săptămîni, 50% în 25 săptămîni şi atinge 80% în 90 săptămîni, timpi mai buni decît alte produse concurente. De asemenea, nu pune probleme la reciclarea materialelor plastice deoarece Biopolul se separă uşor de deşeurile de material plastic din poliolefine sau PVC. În schimb, se separă mai dificil de poliesteri termoplastici cu structuri chimice foarte comparabile. Deocamdată preţul Biopolului

este, încă, ridicat dar societatea ICI speră să-l obţină la un preţ mai scăzut pentru a putea fi utilizat şi în medicină, agricultură sau ambalaje.

Informations Chimie, nr.318, iun.1990, p.83.

L.B.

Acoperiri chimice rezistente

Societatea Stenler France a pus la punct un sistem de acoperire pe bază de răşini, care rezistă la o gamă largă de produse chimice şi a căror etanşeitate poate fi perfect controlată. Această acoperire cu denumirea de Oxydur UP 82FLF/Furadur Laminet poate fi combinată cu alte acoperiri complementare sau utilizate ca suportul unei brichetări. Ea este destinată în special bazinelor de retenţie expuse condiţiilor meteorologice şi uzurii mecanice. Această acoperire se compune dintr-un strat de elastomeri pe bază de poliuretani şi dintr-un strat de răşini furamice stratificate.

Informations Chimie, nr.319, iun.-iul.1990, p.92.

L.B

Materiale plastice pentru sere

Un nou material plastic pentru sere a fost pus la punct de societatea GE Plastics. Acesta se numeşte Lexan Thermoclear Dripgard şi prezintă pe o faţă o acoperire, care împiedică picăturile de apă de condensare, care se formează în interiorul serei să cadă pe plante. Ele formează o peliculă subţire care se scurge regulat pe faţa interioară a plăcii. Acest material plastic oferă, între altele, o rezistenţă excelentă la şoc şi la rigorile temperaturii între - 40°C şi + 120°C. Structura sa, cu mai mulţi pereţi, crează un spaţiu de aer izolant între canalele interne ceea ce permite o economie de energie care poate ajunge pînă la 50% superioară materialelor tradiţionale.

Informations Chimie nr.319, iun-iul.1990, p.92.

L.B

Efectele impurităţilor ionice asupra filtrabilităţii ghipsului

Unul din procesele importante la fabricarea acidului fosforic de cale umedă este filtrarea în vid, în care se separă sulfat de calciu precipitat. Uşurinţa acestei filtrări depinde de morfologia cristalelor de sulfat de calciu, de viscozitatea soluţiei de acid şi acestea sînt profund afectate de impurităţile existente în roca fosfatică. Acestea pot influenţa dimensiunea filtrelor necesare şi recuperarea P_2O_5 prin prelucrare şi deci economicitatea produsului. Cu toate experienţele făcute, în ultimii ani, nu s-a putut ajunge la cunoştinţe teoretice privind efectul impurităţilor specifice asupra cristalizării ghipsului. S-a constatat că atît Al^{3+} cît şi Fe^{3+} influenţează rezistenţa specifică a turtei de ghips. La concentraţii scăzute s-a observat că impurităţile reduc rezistenţa specifică a turtei de pe filtru şi cresc dimensiunile medii ale cristalelor de ghips, în timp ce la concentraţii mari din aceste impurităţi rezistenţa specifică a turtei de pe filtru creşte şi dimensiunea medie a cristalelor descreşte. Aceste rezultate explică influenţa pe care o au impurităţile de Al^{3+} şi Fe^{3+} asupra filtrabilităţii nămolului de ghips.

Phosphorus and Potassium, nr. 168, iul-aug.1990, p.20.

L.B.

Termometre cu infraroşii pentru furnalele Claus

Termocuplele sînt ideale pentru măsurarea temperaturilor în convertizoarele catalitice într-o instalaţie Claus modificată de recuperare a sulfului, dar nu sînt capabile să facă faţă temperaturilor înalte, vibraţiilor de combustie şi atacului gazului acid.

Aceste probleme au fost înlăturate prin utilizarea razelor infraroşii în termometrul denumit Pulsar II, care utilizează un filtru spectral la 2,2 ± 0,05 microni. În acest interval spectral, termometrul cu infraroşii este capabil să sesizeze temperaturi direct proporţionale cu energia totală eliberată în procesul de combustie fără erori datorate absorbţiei locale sau absorbţiei de raze infraroşii în diferiţi reactanţi sau produse de combustie.

Intervalul standard de temperatură al termometrului Pulsar II IR este de la 200 la 1 650 °C. Prin calibrări speciale intervalul poate fi mărit la 3 040 °C.

Sulphur, nr.212, ian-feb. 1991, p.36.

L.B.

O nouă tehnologie de acoperire a suprafeţelor

Societatea Union Carbide a pus la punct o nouă tehnologie de acoperire a suprafeţelor denumită Super D Gun. Acoperirile obţinute sînt mai solide, aderă mai bine la substrat şi oferă o rezistenţă mărită la fisurare, eroziune şi impact. Suprafaţa netedă permite finisări mai bune.

În procedeul D Gun, o aprindere electrică provoacă detonarea unui amestec de oxigen şi acetilenă care face să treacă particulele de acoperire din stare solidă în stare plastică şi sînt proiectate în afara camerei de detonare cu o viteză superioară celei a sunetului (în jur de 750 m/s).

O succesiune rapidă a detonărilor în timpul trecerii controlate automat, formează pe piesa ce urmează a fi acoperită, o depunere uniformă şi cu o grosime determinată.

Deşi temperatura în camera de detonare atinge 4 000 °C, o instalaţie de răcire apropiată permite să se menţină piesele în timpul lucrului sub 150 °C. Riscul deformării sau modificării metalurgice este astfel îndepărtat.

Procedeul Super D Gun supune gazul la o presiune ceva mai mare, permiţînd acoperirilor să fie proiectate cu o viteză mai mare.

Informations Chimie, nr.317, mai 1990, p.121.

L.B.

cooperare - dezvoltare

În Pakistan, la Port Qassina societatea Al Noor Fertilizer Industries va construi o nouă instalaţie pentru producerea de DAP. Instalaţia va avea o capacitate de 330000 t/an şi construcţia este planificată să înceapă în anul 1991 şi să se termine în 1993.

Phosphorus and Potassium, nr.168, iul-aug.1990, p.10.

L.B.

Societatea britanică Dowy McKee a semnat recent un contract cu societatea spaniolă INCROSA SA privind furnizarea tehnologiei INCRO cu reactor tubular pentru producerea MAP, DAP, NAK şi sulfat de amoniu, granulate.

Phosphorus and Potassium, nr.168, iul-aug.1990, p.11.

L.B.

Societatea Lanza va investi 40 mil F elveţieni pentru a mări capacitatea instalaţiei ei din Elveţia de producere a dicetenelor. Acestea reprezintă produsul cheie pentru obţinerea unui intermediar necesar fabricării produselor fitosanitare, farmaceutice, coloranţilor, pigmenţilor etc.

Informations Chimie, nr.318, iun.1990, p.73.

L.B.

Societatea Chevron din Texas va mări capacitatea instalaţiei de producere a polietilenei din Texas cu 130000 t/an. În faza a doua va construi o nouă instalaţie pentru producerea polietilenei de înaltă densitate cu o capacitate de 400000 t/an.

Informations Chimie, nr.316, apr.1990, p.94.

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea acidului şi esterilor acrilici va fi construită de societatea Idemitsu la Aichi. Instalaţia va costa 71 mil.dolari, va avea o capacitate de 50000 t/an acid acrilic şi 50000 t/an esteri ai acidului acrilic în special esterul butilic şi esterul 2-etilhexilic. Instalaţia este proiectată să intre în funcţiune în anul 1991.

Information Chimie, nr.316, apr.1990, p.98.

L.B.

La Wilmington, SUA, societatea Himont va construi o instalaţie pentru producerea unui autooxidant-Sandostab P-EPQ pe bază de difosfonit. Acest produs este un aditiv pentru materialele plastice în special polietilena şi polipropilena.

Informations Chimie, nr.316, apr.1990, p.98.

L.B.

Societatea Liquide Carbonic din Spania, un important fabricant de gaze industriale, va investi 3 mrd pesetas în construirea unei noi instalaţii de producere a anhidridei carbonice. Aceasta face parte dintr-un plan de dezvoltare al societăţii, iar instalaţia, care este proiectată să intre în funcţiune în anul 1991, va fi amplasată la Bilbao.

Informations Chimie, nr.318, iun.1990, p.70.

L.B.

Grupul britanic BOC va investi 4 mil dolari pentru modernizarea unei instalaţii de producere a heliului la Odolanow, Polonia. În schimb, Polonia prelungeşte acordul său de livrare a heliului societăţii BOC pînă în anul 2003.

Informations Chimie, nr.316, apr.1990, p.98.

L.B.

La rafinăria din Lavéra societatea BP France va construi un complex de izomerizare a cărui investiţie se va ridica la 800 mil. franci. Această realizare va intra în funcţiune în primul trimestru al anului 1992 şi se va obţine astfel benzină fără plumb.

Informations Chimie, nr.318, iun.1990, p.70.

L.B.

Societatea Cellier a semnat un contract cu societatea algeriană EPE-ENAP SPA pentru concepţia şi realizarea unei instalaţii de producere a cernelurilor cu o capacitate de 2500 t/an cerneluri offset, helio, flexo, serigrafice şi 1500 t/an lacuri şi alţi aditivi. De asemenea, societatea va construi la Grange, SUA, o nouă instalaţie de producere a peliculelor de polipropilenă biorientate, care este proiectată să intre în funcţiune în anul 1991.

Informations Chimie, nr.318, iun.1990, p.74.

L.B.

Instalaţia de producere a EPDM de la Geismar, SUA, va fi extinsă cu 50% de către societatea Unirogal. Ea va ajunge astfel la o capacitate de aproximativ 100000 t/an şi noua instalaţie este proiectată să intre în funcţiune în anul 1991.

Informations Chimie, nr.318, iun.1990, p.77.

L.B.

Societăţile Bayer, Hoechst şi BASF vor crea o societate comună de cercetare şi dezvoltare pentru prelucrarea materialelor plastice, fiecare din parteneri contribuind cu un capital egal. Prelucrarea materialelor plastice constituie o piaţă în plină dezvoltare. În prezent din cele 12 t de materiale plastice produse numai jumătate sînt reciclate.

Informations Chimie, nr,318, iun.1990, p.83.

L.B.

O nouă instalaţie de producere a hidrogenului lichid va fi constituită de societatea L'Air liquide. Aceasta va investi 160 mil. franci într-o instalaţie care va produce 10 mil t/an şi care este proiectată să intre în funcţiune în anul 1991. Hidrogenul produs va fi utilizat la dezvoltarea motoarelor criogenice.

Informations Chimie, nr.318, iun.1990, p.70.

L.B.

Societatea Freeport Mec-Mo-Ran va înlocui două din instalaţiile sale de fabricare a acidului sulfuric cu o singură absorbţie, de la Agrico Uncle Sam, Louisiana, cu o instalaţie cu dublă absorbţie. Lucrările vor costa 40 mil $ şi instalaţia va intra în funcţiune în anul 1992. Noua instalaţie, proiectată de societatea Monsanto va avea o capacitate de producţie de 3200 t/zi H_2SO_4 şi se vor reduce emisiile de acid sulfuric cu aproximativ 55%.

Sulphur, nr.212, ian-feb, 1991, p.10.

L.B.

Societatea Toyo Engineering a încheiat un contract cu Petrokemia Gresik pentru a construi la Java un nou complex de fabricare a amoniacului şi ureei. Toyo va furniza tehnologia de fabricare a ureei pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 463 000 t/an, iar societatea M W Kellogg va furniza tehnologia pentru instalaţia de fabricare a amoniacului cu o capacitate de producţie de 450 000 t/an. Complexul va intra în funcţiune în anul 1993.

Nitrogen, nr.1888, nov-dec. 1990, p.8.

L.B.

Societatea Exxon Chemical a anunţat construirea unei uzine de fabricare a compozitelor termoplastice structurale, la Lynchburg, S.U.A Această instalaţie a fost proiectată să înceapă producţia de 7 000 t/an încă din anul 1990.

Informations Chimie, nr.320, aug-sep. 1990, p.122.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Entalpiile de exces, în fază lichidă, pentru sistemele binare 1,3–dioxolan+acetonă, +ciclohexanonă şi +4–metilciclohexanonă. Articolul face parte dintr-un program de cercetări pentru stabilirea entalpiilor de exces, în fază lichidă, H^E, în cazul unor amestecuri organice binare conţinînd 1,3–dioxolan drept solvent comun. În prezentul studiu s-au determinat şi corelat datele calorimetrice în vederea obţinerii de informaţii privind dependenţa entalpiilor molare de exces de natura celui de al doilea component. Ca al doilea component s-au ales acetona, ciclohexanona şi 4–metilciclohexanona. Experienţele au fost efectuate, într-un microcalorimetru, la 298,15°C şi la presiune atmosferică. Datele experimentale au fost corelate cu ajutorul expresiei Redlich-Kister, parametrii ajustabili, fiind evaluaţi cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Cele trei sisteme arată valori pozitive pentru H^E, cu un maxim de valoare circa 208 J/mol pentru sistemul 1,3–dioxolan +4–metilciclo- hexanonă. Toate cele trei curbe au aspect simetric. Pentru toate amestecurile sînt posibile numai acţiuni foarte slabe între molecule. S-a încercat să se descrie cele trei sisteme cu ajutorul modelului celular şi cu teoria reţelei, care este o teorie de aproximare cvasichimică. Curbele calculate, obţinute, sînt practic aceleaşi pentru ambele modele teoretice şi foarte apropiate de cele pe baza datelor experimentale.

COMELLI, F., Chim.Ind.(Milano) 72, nr.8-9, iul.-aug.1990, p.695.

E.B.

Comportarea vîscoelastică a moleculelor de polimeri reţinute în medii poroase. S-au efectuat experimente pentru cercetarea efectului polimerilor reţinuţi în medii poroase asupra curgerii, prin trierea de soluţii apoase de polimeri prin carote, urmată de postspălare cu saramură la aceeaşi viteză de curgere. Din peste 70 teste efectuate se constată că, dacă presiunea diferenţială printr-o carotă a fost redusă şi apoi stabilizată la o anumită valoare în timpul postspălării cu saramură, descreşterea vitezei de curgere nu este conformă cu legea lui Darcy, dar are o dependenţă exponenţială cu timpul. Dacă viteza de curgere a fost redusă şi apoi stabilizată după postspălarea cu saramură, se constată că descreşterea presiunii diferenţiale nu este conformă legii lui Darcy, dar prezintă o dependenţă exponenţială cu timpul. Determinarea concentraţiei de polimeri în efluenţă din carotă confirmă că schimbarea vitezei de curgere sau a presiunii diferenţiale cu timpul au fost cauzate de moleculele de polimeri reţinute.

HAM,X-Q., Erdöl Erdgas Kohle, 106, nr.10, 1990, p.393.

T.S.

Proprietăţile adsorbante ale structurilor microporoase ale fibrelor de carbon activate. S-au studiat proprietăţile adsorbante a două sorturi de fibre de carbon activate. În acest scop s-au obţinut izotermele experimentale de adsorbţie pentru azot şi benzen care s-au interpretat cu ajutorul ecuaţiilor Dubinin-Raduskievic şi Jaroniec-Choma. Se prezintă analitic şi grafic funcţiile care caracterizează neomogenitatea structurală şi energetică a microporilor adsorbanţilor studiaţi, ceea ce completează posibilităţile de caracterizare a proprietăţilor adsorbante ale acestora şi permite determinarea cantitativă a modificărilor proprietăţilor adsorbante ale fibrelor de carbon activate faţă de diferite substanţe. S-a demonstrat rolul microporozităţii acestor adsorbanţi.

CHOMA,J., JARONIEC,M. şi KANEKO,K., Przem.Chem., 69, nr.5, mai 1990, p.218.

T.A.

Miscibilitatea 1–octanolului şi 2–(octilsulfinil)etanolului în miscele şi filme adsorbite. Este interesant de observat în ce măsură un amestec de două componente tensioactive, în care un component nu formează micele, se amestecă în stadiu micelar şi în ce măsură compoziţia micelei mixte este corelată cu cea a filmului mixt adsorbit. Pentru a obţine informaţii cu privire la miscibilitatea componentelor tensioactive într-un asemenea sistem, autorii au ales amestecul cu 1–octanol–2–(octilsulfinil)etanol (OSE). Tensiunea superficială a soluţiei apoase a acestui amestec a fost măsurată în funcţie de molalitatea totală a agenţilor tensioactivi şi de compoziţia lui OSE în agenţii tensioactivi totali, la 298,15 K şi presiune atmosferică. S-a constatat că în domeniul de compoziţie peste 0,850, moleculele de 1-octanol formează micele mixte cu OSE. Moleculele de agenţi tensioactivi se amestecă între ele în oricare proporţie în filmul adsorbit. Este o diferenţă de compoziţie între filmul adsorbit şi soluţie; compoziţia filmului adsorbit este mai bogată în 1–octanol decît cea a soluţiei. Filmul adsorbit este mai bogat în 1–octanol decît micela la concentraţia micelară critică (cmc). Această comportare este atribuită faptului că 1-octanolul este mai tensioactiv decît OSE cu toate că el nu formează micele.

MATSUKI,H., KANDA,T., ARATONO,M. şi MOTOMURA,K., Bull.Chem.Soc.Jpn. 63, nr.8, aug.1990, p.2159.

E.B

Fotoelectrochimia: de la conversia energiei la caracterizarea suprafeţelor semiconductoarelor. Ca toate ştiinţele de tip electrochimic, fotoelectrochimia (PCE) este o ştiinţă interdisciplinară care are implicaţii în diverse sectoare ştiinţifice. Între altele ea reprezintă o tehnică deosebit de utilă pentru controlul proprietăţilor optice şi electronice ale suprafeţei semiconductoarelor, ale acoperirilor şi filmelor protectoare, avînd caracteristici semiconductoare. În acest scop, în laboratorul autoarei (Politehnica din Milano - Italia) a fost pusă la punct o metodă in situ nedestructivă, pentru studiul interfeţei semiconductor/electrolit, care combină măsurarea PCE cu un examen vizual simultan al suprafeţei electrodului din procesul PCE, cu ajutorul unui microscop optic cu reflecţie. Sînt discutate celulele fotovoltaice electrochimice, pe exemplul celulei n–CuInSe/Γ, Γ_3/P1, şi celulele fotoelectrosintetice, pe exemplul celulei n–TiO_2/O_2,H_2O; H^+, H_2/Pt. Se descrie aparatura folosită şi funcţionarea acesteia. Cazurile discutate ilustrează potenţialitatea PCE, care, în ultima perioadă, a stîrnit interes deosebit pornind de la sectorul conversiei energiei la cel al caracterizării suprafeţelor semiconductoarelor. PCE s-a relevat ca o tehnică particular de utilă la optimizarea proprietăţilor materialelor folosite în celule solare, ale acoperirilor şi filmelor protectoare din materiale metalice, care operează în medii extrem de agresive.

PERALDO BICELLI,L., Chim.Ind.(Milano), 72, nr.8-9, aug. -sept., 1990, p.713.

E.B.

Izomerizarea butenelor ca reacţie de testare pentru măsurarea acidităţii catalizatorilor solizi. Pe baza unui amplu studiu experimental cu catalizatori solizi cu distribuţie diferită a acidităţii superficiale s-a demonstrat că reacţia de izomerizare a 1–butenei reprezintă un test concludent pentru determinarea acidităţii catalizatorilor din următoarele motive: reacţia include diferite faze care necesită acidităţi diferite, nu apar reacţii secundare şi la temperaturi de 155–200°C dezactivarea catalizatorului nu este semnificativă. Studiul s-a efectuat cu 6 catalizatori de silice-alumină preparaţi cu diferite nivele de aciditate. Din datele experimentale s-au calculat constantele cinetice ale reacţiilor de transformare a 1–butenei în cis-butenă, în trans-butenă ca şi a reacţiei de izomerizare a cis-butenei la trans-butenă. Valorile calculate s-au comparat cu valorile de aciditate de suprafaţă măsurate prin două metode convenţionale: titrarea cu n-butilamină în prezenţă de indicatori Hammet în fază lichidă şi adsorbţia de terţ-butilamină la temperatura programată.

AGUAYO,A. T., ARANDES,J. M., OLAZAR,M. şi BILBAO,J., Ind. Eng. Chem. Res., 29, nr. 7, iul. 1990, p. 1172

I.A.

Catalizatorii oxidici pentru completarea arderii unor poluanţi ai aerului - proprietăţi structurale şi catalitice. S-a studiat o serie de catalizatori pe bază de oxizi de Cu,Mn şi Zn depuşi pe Y-alumină, destinaţi completării arderii impurităţilor organice gazoase din aer şi a oxidului de carbon. Catalizatorii s-au obţinut prin impregnarea $Y\text{-}Al_2O_3$ sub formă de granule sferice, cu soluţii apoase de diferite concentraţii de acetat cupric cu adaos de amoniac; după uscare la 120°C granulele s-au impregnat cu amestecuri de soluţii apoase de acetaţi de Zn şi Mn, s-au uscat două ore la 120°C şi s-au calcinat trei ore la 450°. S-au aplicat şi alte variante de calcinare. S-a constatat că în timpul calcinării are loc micşorarea suprafeţei specifice a catalizatorului şi creşterea razei dominante a porilor. S-a găsit de asemenea că prezenţa manganului duce la mărirea activităţii catalizatorilor. Calcinarea suportului înainte de impregnare, la 800°C, duce la obţinerea catalizatorilor de calitate optimă. Sînt date caracteristicile catalizatorilor cercetaţi.

WIETRZYNSKA-LALAK,Z., MASIARZ,A. şi NOWICKI,B., Przem. Chem., 69, nr.5, mai, 1990, p. 204.

T.A.

Efectul fluorurării la suprafaţă cu $CClF_3$ asupra activităţii catalitice a $SiO_2\text{-}Al_2O_3$ la alchilarea benzenului cu propenă. Se stie că $SiO_2\text{-}Al_2O_3$ este un acid solid tipic, folositor pentru scopuri industriale. Autorii au studiat influenţa unor tratamente cu $CClF_3$ atît asupra acidităţii la suprafaţă cît şi asupra activităţii catalitice ale acestui tip de catalizator la alchilarea benzenului cu propenă, ţinînd seamă că pînă în prezent tratamentul cu clorfluorcarbon al $SiO_2\text{-}Al_2O_3$ este numai rareori menţionat în literatură. Fluorurarea cu $CClF_3$ a fost efectuată într-un reactor cu flux, uzual, cu N_2 drept diluant, în domeniul de temperatură 350-550°C. Durata fluorurării a fost 0,5 h, iar viteza fluxului de gaz ($CClF_3 + N_2$) - 100 $ml.min^{-1}$, cu menţinerea raportului $CClF_3/N_2$ la 1. S-a constatat că fluorurarea la suprafaţă la temperatură de 400°C este eficientă atît pentru intensificarea activităţii catalitice la alchilarea benzenului cît şi pentru menţinerea acestuia. Fluorurarea începe să descrească brusc la temperaturi mai mari, devenind mai slabă decît în cazul catalizatorului netratat. Această descreştere a activităţii catalitice poate fi atribuită fie grupelor OH de la suprafaţă, fie centrelor de acid Brönsted de la suprafaţă, puternic diminuate prin înlocuire cu atomi F în cursul tratamentului cu $CClF_3$ la temperaturi mai ridicate. Spectrele NH[illegible] indică o slăbire a acidităţii la suprafaţă prin fluorurări la temperaturi peste 400°C. Aciditatea maximă la suprafaţă la temperatura de fluorurare de 400°C este în concordanţă cu activitatea catalitică maximă a probei fluorurate la aceeaşi temperatură. Diagramele Freundlich pentru adsorbţia în fază de vapori a apei, hexanului, propenei, benzenului şi cumenului pe $SiO_2\text{-}Al_2O_3$, înainte şi după fluorurare, arată că adsorbţia la echilibru este slăbită prin fluorurare, ceea ce se atribuie faptului că $SiO_2\text{-}Al_2O_3$ devine lipo- şi hidrofobic după fluorurare la suprafaţă. Este un rezultat al energiei la suprafaţă, remarcabil de scăzut, a $SiO_2\text{-}Al_2O_3$ florurat la suprafaţă, care este acoperit de atomi de F. Rezultatele obţinute sugerează că efectul fluorurării la suprafaţă asupra intensificării stabilităţii activităţii este atribuit descreşterii acumulării unor produse de reacţie mai puţin volatile sau a unor depuneri cărbunoase pe suprafaţa catalizatorului $SiO_2\text{-}Al_2O_3$.

KUROSAKI,A. şi OKAZAKI,S., Bull.Chem.Soc.Jpn., 63, nr.8, aug.1990, p.2363.

E.B.

Carbonilarea în fază de vapori a metanolului pe catalizatori de staniu pe cărbune activ. O serie de metale şi oxizi de metale manifestă activitate catalitică la carbonilarea metanolului în fază de vapori în prezenţa iodurii de metil, ca promotor, la 250°C şi 10 atm, atunci cînd sînt pe suport de cărbune activ. Cercetîndu-se activităţile catalitice ale unor metale, pe suport de cărbune activ, în funcţie de primul lor potenţial de ionizare, s-a constatat că în vîrful diagramei se situează staniul, după care urmează plumbul. Activitatea la carbonilare a staniului, manifestată numai cînd există un suport de cărbune activ, este promovată de existenţa hidrogenului adăugat la alimentare. Catalizatorul din staniu pe suport de cărbune activ manifestă caracteristici catalitice similare catalizatorului de nichel pe cărbune activ. Se consideră că în timpul carbonilării metanolului staniul metalic este convertit în specii active, dispersate pe cărbunele activ. Se propune un ciclu redox de Sn^{2+} şi Sn^0 drept catalizator pentru carbonilarea metanolului în prezenţă de CH_3I, format din trei etape: adsorbţia oxidativă a CH_3I pe staniu (presupus zerovalent); inserţia de CO în legătura Sn-CH_3 cu formarea unui complex; metanoliza reductivă, catalizată de carbon, a complexului cu formarea de acetat de metil.

YAGITA,H., OMATA,K., SHIKADA,T. şi FUJIMOTO,K., Bull.Chem.Soc.Jpn., 63, nr.8, aug.1990, p.2352.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Alegerea gazului purtător în analiza G.C.-MS. Lucrarea are drept scop să indice alegerea corectă a gazului purtător (H_2 sau He) în cromatografie de gaze şi mai ales în analiza spectroscopică de masă cuplată cu cromatografie de gaze, care să permită separarea mai bună a diferitelor componente, a căror apreciere cantitativă prezintă importanţă pentru evaluarea corectă a parametrilor geochimici. Se demonstrează că folosirea heliului dă rezultate superioare în analiza steranilor monoaromatici, pe cînd hidrogenul este de preferat în analiza hidrocarburilor saturate. O atenţie specială este acordată problemei sensibilităţii, lucrînd cu un analizator quadropolar cu tehnică de colectare SIM sau SCAM.

RIVA,A., ROVIDA,M.C. şi DISIDORO,R. Riv. dei Comb., 44, nr.6-7, 1990, p.169.

T.S.

Recunoaşterea, prin cromatografie de gaze, a policlorbifenililor (PCB): cantificare şi probleme conexe. Policlorbifenilii sînt amestecuri de clorbifenili, care se prezintă ca răşini sau cristale, sînt solubili numai într-un număr redus de solvenţi organici obişnuiţi, sînt neinflamabili, termoplastici şi extrem de stabili. Analiza prin cromatografie de gaze a PCB este anevoioasă din cauza numărului mare de congeneri, al căror comportament diferenţiat ridică numeroase probleme la analiza atît calitativă cît şi cantitativă. Aspecte legate de aceste probleme sînt discutate în articol. Se consideră, însă, că tehnica cromatografiei de gaze capilară, cu revelatori cu captură de electroni, poate permite separarea şi identificarea diferitelor componente din PCB. În ceea ce priveşte cantificarea, sînt posibile două alternative. Dacă din traiectul cromatografic se recunoaşte unul din PCB menţionaţi în literatură, atunci cantificarea se poate face utilizînd drept standard PCB recunoscut şi făcînd calculele pe suma totală a ariilor sau luînd în considerare numai cîteva picuri. Dacă din cromatogramă nu se poate recunoaşte despre care PCB din probă este vorba, atunci determinarea cantitativă se va face încetul cu încetul. În acest din urmă caz se va acorda atenţie factorilor de răspuns din ECD pentru diversele componente, procedînd apoi la calculele adecvate.

SPADAFORA,G., Chim.Ind. (Milano), 72, nr.8-9, aug.-sept., 1990, p.700.

E.B.

Analiza materiilor prime organice cu ajutorul pirolizei urmată de cromatografie de gaze capilară exemplificată pentru ceară. Ceara naturală, de obicei solubilă în solvenţi organici, prezintă cromatograme de gaze capilare caracteristice. Aplicarea suplimentară a derivatizării, de ex. a esterificării cerii, permite obţinerea unor informaţii privind conţinutul de acizi şi alcooli graşi liberi ca şi a altor produse ce însoţesc ceara. În cazul unor ceară sintetică greu solubile în solvenţi organici, s[illegible]

piroliza probelor timp de 2 s la 800°C, urmată de cromatografie de gaze capilară. Se descrie aparatura şi tehnica de lucru folosită pentru ambele operaţii. Se prezintă pirogramele şi cromatogramele de gaze capilare înregistrate pentru o probă de ceară naturală şi două probe de ceară sintetică. Identificarea componentelor găsite s-a efectuat prin spectrografie de masă. S-a constatat că părţile metalice ale aparaturii de piroliză la temperaturi ridicate nu au influenţat rezultatele analizei.

PUCHINGER, L. şi STACHELBERGER, H., Fat Sci. Technol., 92, nr. 6, iun. 1990, p. 243.

I.A.

Metodă de cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă, de indicare a stabilităţii norfloxacinului. Avînd în vedere că metodele de cromatografie în fază lichidă, aplicate pînă în prezent, la investigarea biologică a concentraţiilor de norfloxacin nu au fost suficient de precise, reproductibile şi selective, s-a dezvoltat o nouă metodă, în fază inversă, de indicare a stabilităţii. În respectiva metodă se utilizează, ca fază staţionară, un poliester de divinilbenzen, pentru a preveni deteriorarea picului norfloxacinului (o chinolonă de tip agent antimicrobian), care s-a observat în cazul utilizării de silicagel, drept fază staţionară.Faza mobilă optimizată a conţinut: acetonitril, metanol, tetrahidrofuran şi acid acetic apos 8%, în raport 114:19,5:6,5:860 (v/v/v/v). S-au optimizat şi alţi factori care furnizează o metodă potrivită de indicare a stabilităţii. Ca urmare a studiilor de stabilitate s-au obţinut caracteristici statistice acceptabile. Răspunsul sistemului cromatografic a fost liniar, într-un domeniu de concentraţie cuprins între 0,009631-0,048 mg/ml, cu linia de regresie trecînd prin punctul de origină. Precizia cromatografică (determinată ca repetabilitatea suprafeţei picului pentru trei administrări din fiecare soluţie) este mai bună decît 0,8% în acest domeniu.

ROTAR,A. şi LAMPIC,S.P., Acta Pharmaceutica Jugoslavika, 39, nr.2, febr.1989, p.123.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studii cu privire la schimbătorul de ioni din oxid de staniu (IV) hidratat. Schimbul izotopic de ioni de cobalt între schimbătorul în forma cobalt şi soluţii apoase. Măsurătorile vitezelor de schimb izotopic ale cationilor între schimbători de ioni şi soluţii apoase permit obţinerea de date fundamentale folositoare pentru lămurirea cineticilor de schimb ionic. Articolul de faţă se referă la vitezele de schimb izotopic între oxidul de staniu (IV) în forma cobalt, cu diferite mărimi de particule, şi soluţii de săruri de cobalt de diferite concentraţii. Se consideră coexistenţa unei specii de ioni de cobalt nedifuzibili în echilibru cu specii difuzibile. Schimbătorul conţine trei tipuri de specii de ioni: A_1: ioni de cobalt disociaţi care pot difuza în particulele schimbătorului (cobalt disociat). A_2: cobalt legat slab (probabil ionic) de centrele schimbătorului (cobalt legat); aceste specii sînt în echilibru cu cobaltul legat. B: cobalt legat puternic (probabil covalent) de centrele schimbătorului (cobalt legat); aceste specii se schimbă lent cu cobaltul legat, chiar mai lent decît difuziunea în cobaltul disociat. Reacţia de schimb izotopic a ionilor de cobalt poate fi exprimată prin: $\overline{Co}^* + Co = \overline{Co} + Co^*$ unde bara indică faza de schimbător, iar asteriscul se referă la cobaltul tratat cu trasorul ^{60}Co care este iniţial în faza de schimbător. La un raport mic al cantităţii de B faţă de cantitatea totală de cobalt sorbit pe schimbător, viteza de schimb izotopic este controlată de difuziunea lui A_1, cu un coeficient de difuziune efectiv, $\overline{Def}$, o valoare care depinde de raportul dintre concentraţiile lui A_2 faţă de A_1. Cînd B predomină faţă de A, raportul concentraţiilor lui B faţă de A_1 influenţează puternic $\overline{Def}$. Urmărindu-se dependenţa concentraţiilor lui A şi B de pH, s-a constatat că [B] depinde în măsură redusă de pH, în timp ce [A] creşte apreciabil cu creşterea pH-ului. Se dau expresiile lui $\overline{Def}$ pentru regiunile de [A] mare , respectiv [B] mare. S-a mai constatat că $\overline{Def}$ depinde de temperatură la $\overline{[A]}$ mai mare de 0,1 $mmol.g^{-1}$, dar nu la valori mai mici pentru $\overline{[A]}$. Energia de activare a coeficientului de difuziune a ionilor de cobalt, determinat din dependenţa de temperatură a valorilor $\overline{Def}$, la o valoare constantă pentru $\overline{[A]}$, s-a determinat a fi de cca 20 $kJ.mol^{-1}$, la $\overline{[A]}$ de 0,2 sau 0,3 $mmol.g^{-1}$

YAMAZAKI, H., ITAMI,A. şi INOUE,Y., Bull.Chem.Soc.Jpn., 63, nr.8, aug.1990, p.2306.

E.B.

Reacţie de transfer de electroni intra- şi intermolecular a complecşilor de baze Schiff cu cupru(II) legaţi cu viologen. Viologenii sînt săruri dicuaternare ale 4,4'–bipiridinei. Autorii au sintetizat complecşi de baze Schiff cu cupru(II) legaţi de viologen prin grupele metilenice 3 şi 4. Asupra complecşilor au fost efectuate măsurători de spectroscopie de absorbţie electronică, în IR şi ^1H RMN, de susceptibilităţi magnetice, experimentări de radioliză cu pulsuri etc. S-a stabilit că complecşii sînt de tip binuclear în care al doilea Cu(II) este legat cu doi ioni iodură şi cu vîrfurile de fenoxid de la N,N'–bis(saliciliden)etilendiaminatocupru(II). Se produce un transfer de electroni intramolecular de la radicalul de viologen la $Cu(II)O_2I_2$ odată cu un transfer de electroni intermolecular între radicalul de viologen şi $Cu(II)O_2I_2$ ai altor complecşi existenţi în exces; numărul de grupe metilenice din poziţiile 3 şi 4 influenţează numai în mică măsură viteza transferului de electroni intra- şi intermolecular, datorită, probabil, faptului că cele două centre redox legate prin grupe metilenice se pot asocia, ca urmare a flexibilităţii catenei metilenice. A fost sintetizat şi caracterizat şi un complex trinuclear de bază Schiff cu cupru (II) legat de viologen prin grupele metilenice din poziţia 5. În acest caz, reacţiile de transfer de electroni par să fie foarte complicate, deoarece există două centre de Cu(II) reductibile de radicalul de viologen, anume $Cu(II)O_2I_2$ şi $Cu(II)I_2I_2$.

TSUKAHARA,K., YOSHIDA,Y. şi KASUGA,K., Bull.Chem.Soc.Jpn., 63, nr.8, aug. 990, p.2206.

E.B.

Formarea de complecşi ai argintului(I) cu derivaţi de pirimidină. Liganzii pe bază de pirimidină sînt potriviţi pentru extracţia Ag^I şi ca atare pot fi utilizaţi la prepararea emulsiilor fotografice. S-a studiat cu ajutorul metodelor potenţiometrice formarea complecşilor Ag^I cu următorii liganzi: 1–toluensulfonamido–4–(4–tolil)–2(1H)–pirimidintionă (1), 1–benzamido–4–(4–tolil)–2(1H)–pirimidintionă(2) şi iodura de 1–amino–2–anilino–4–(4–tolil)–pirimidiniu (3). S-a lucrat în mediu de dioxan apos 75% în volume. Din datele de titrare s-au calculat cu ajutorul unui calculator constantele de disociere acidă şi constantele de stabilitate a complecşilor. Pe baza acestor date se dă o interpretare a stabilităţilor şi a modului de coordonare a Ag^I cu liganzii 1, 2 şi 3; se propune o structură pentru complexul Ag^I -1. Se descrie în detaliu modul de preparare a acestui complex.

SCHMIDT,S., DIETZE,F., RIEMER,B., LIEBSCHER,J. şi HOYER,E., Z.Chem. 30, nr.6, iun.1990, p.219.

I.A.

CHIMIE ORGANICĂ

2–(Trifluoracetiloxi)piridina ca un blînd reactant de trifluoracetilare pentru amine şi alcooli. Într-o lucrare anterioară, s-a arătat că esterul rezultat din 2–piridinol şi acidul trifluormetilsulfonic, anume 2–(trifluormetilsulfoniloxi)piridină (TFOP), este un reactant folositor la condensarea unui acid carboxilic cu o arenă, cu formare de acilarene, în care are loc o trifluormetilsulfonilare a acidului carboxilic cu TFOP. În mod analog a fost preparat esterul rezultat din reacţia dintre 2–piridinol şi anhidrida acidului trifluoracetic, adică 2–(trifluoracetiloxi)pirina

(TFAP). Acesta s-a dovedit a fi un reactant eficient la trifluoracetilarea aminelor, alcoolilor şi fenolilor, în condiţii blînde. Randamentele în produsele de reacţii se situau în domeniul 90–99%. Reacţia dintre p–nitrofenol cu TFAP în eter formează un solid alb, identificat a fi un complex, cu legătură de hidrogen, între p–nitrofenol şi 2–piridonă. O varietate de aldehidoxime au fost supuse unor reacţii cu TFAP, conducînd la nitrilii corespunzători, cu randamente satisfăcătoare. Folosirea reactantului a fost extinsă şi la deshidratarea intramoleculară a aminelor, care se deshidratează mai greu decît aldehidoximele. Şi în acest caz randamentele au fost satisfăcătoare.

KEUMI,T., SHIMADA,M., MORITA,T. şi KITAJIMA,H., Bull.Chem.Soc.Jpn., 63, nr.8, aug.1990, p.2252.

E.B.

Ditiocarboxilarea halopiridinelor tăcilate. Pe baza exemplelor cunoscute privind sinteza heterociclilor cu conţinut de sulf prin reacţia unor combinaţii ce conţin grupări CH acide cu sulfură de carbon, s-a abordat un studiu al acestei reacţii în clasa piridinei. Astfel, piridinele substituite cu grupele COMe sau COEt în poziţiile 2, 3 sau 4 vicinale cu un substituent halogen (Cl sau Br) au fost tratate cu CS_2 şi doi echivalenţi de NaH în mediu de DMSO, sub azot, după care s-au încălzit un timp la 60–70°C; masa răcită s-a tratat cu CH_3I. Au rezulta 4(H)4–oxotiapirano [2,3–b]–, [3,2–b]–, [3,2–c]– şi [2,3–c]piridine substituite în poziţia 2 cu SMe, care au fost caracterizate prin analiză elementară, puncte de topire, spectre în IR şi RMN. La tratarea substanţelor biciclice menţionate cu amine secundare grupa SMe se înlocuieşte cu grupa dialchilamino.

DUNN,A.D. şi NORRIE,R., Z.Chem., 30, nr.7, iul.1990, p.245.

I.A.

Noi sinteze de derivaţi ai tiazolului şi tiofenului. S-a realizat o sinteză nouă de metilen-bis(Δ^2–1,3–tiazolin–4–onă) prin reacţia acidului cloracetic cu (Δ^2–1,3–tiazolin–4–on–2–il)tioacetamidă. De asemenea s-a demonstrat că reacţia acidului tioglicolic cu 3–aril–2–ciantioacrilamide constituie o nouă cale de sinteză a 2–aril–4oxotiolan–3,3–dicarbonitrililor. Se descriu în detaliu metodele de sinteză folosite şi sînt date caracteristicile care servesc pentru dovedirea structurilor substanţelor noi obţinute. Se discută reacţia dintre aldehide aromatice şi clorurile de arendiazoniu cu combinaţii ce conţin grupe metilenice active. Se propun mecanisme pentru unele dintre reacţiile studiate.

ABDELAZIZ,M.A., EL-SHARABASY,S.A., MANSOUR,S.A. şi ABDEL GAWAD,S.M., Croat.Chem.Acta, 63, nr.2, 1990, p.207.

T.A.

Prepararea de 2–alchil–4–metil–5–amidooxazoli. S-a experimentat o metodă de alchilare a 5–amidooxazolilor în poziţia 2, exemplificată prin reacţia 4–metil–5–amidooxazolului cu o serie de anhidride, cum ar fi anhidrida acetică, propionică, 3,4,5–trimetoxibenzoică, succinică şi ftalică, cu descrierea detaliată a condiţiilor de lucru; s-au caracterizat 4–metil–5–acilaminooxazolii rezultaţi. Prin tratarea 4–metil–5–acetilaminooxazolului cu un amestec de anhidridă şi acid propionic a rezultat 2–etil–4–metil–5–acetilaminooxazol. Se propune un mecanism de reacţie conform căruia alchilarea oxazolilor studiaţi decurge cu deschidere de ciclu, rotaţie în jurul legăturii C_4-N şi reciclizare.

KUJUNDZIC,N. şi GLUNCIC,B., Croat.Chem.Acta, 63, nr.2, 1990, p.215.

T.A.

Studiul fotoclorurării 1,2–dicloretanului la 1,1,2–triclor–etan. Prin studiul fotoclorurării 1,2–dicloretanului (DCE) la 1,1,2–tricloretan (TCE) s-a găsit că raportul molar optim Cl:DCE este de 0,3-0,4:1, condiţii în care se realizează selectivitatea în TCE de aproape 97% la o conversie a DCE de 30-40%. Se lucrează la temperatura camerei cînd se formează doar urme de cloretani superiori. Viteza de formare a TCE depinde liniar de intensitatea de iluminare, dar mărirea acesteia este limitată deoarece favorizează formarea tetracloretanilor. Mărirea vitezei fluxului de clor de asemenea favorizează reacţia dorită. Pe baza rezultatelor s-a calculat randamentul cuantic al reacţiei, care permite un consum mic de energie electrică, ceea ce face ca aspectele economice ale clorurării fotochimice să fie avantajoase în comparaţie cu clorurarea iniţiată chimic.

MILLER,J.S. şi PERKOWSKI,J., Przem.Chem., 69,nr.5, mai 1990, p.207.

T.A.

Sinteza şi proprietăţile sărurilor de 2–(4–dimetilaminobutadienil)piriliu 3–nitrofenilsubstituite şi a 2–(3–formilaliliden)–2H–piranilor. Sărurile de piriliu cu o catenă laterală reactivă C_4 în poziţia 2 sau 4 prezintă un interes deosebit, în special pentru obţinerea pentametincianinelor mezo-substituite. S-a efectuat condensarea percloraţilor de 2–alchilpiriliu cu 2–(4–nitrofenil)–3–dimetilaminoacroleine, eventual substituite şi în poziţia 2 a fenilului cu o grupă nitro, în mediu de anhidridă acetică. Au rezultat hemicianine noi pentru care sînt indicate randamentele, punctele de topire şi caracteristicile spectrelor în IR (sub formă de percloraţi). Prin hidroliza acestor substanţe cu un amestec de acetonitril şi soluţie apoasă de carbonat de sodiu s-au obţinut 2–(3–formilaliliden)–2H–piranimono– sau dinitrosubstituiţi, cu substituenţi corespunzători celor ai sărurilor de piriliu iniţiale. Aceste substanţe au rezultat cu randamente de 20–49%, sub formă de solide microcristaline de culoare roşie-purpurie; ele pot fi transformate în coloranţi pentametinici.

WERNER,T., GREIF,D., PULST,M. şi WEISSENFELS,M., Z.Chem., 30, nr.8, aug.1990.

I.A.

Intermediari de prostaglandine. Reducerea(E)–oxolactonei în transferul de fază cu un catalizator chiral. Se descrie prepararea unui intermediar cheie în sinteza prostaglandinelor şi anume a derivatului (15–S)–hidroxi prin reducerea enonei corespunzătoare. Randamente mari în cazul izomerului (S) s-au obţinut cu ajutorul catalizatorului chiral: bromura de (–)–N–(1–dodecil)–N–metilefedrină. S-au preparat şi testat drept catalizator în reducerea enonei cu $NaBH_4$ unsprezece săruri cuaternare de amoniu derivate de la (-)-N-metilefedrină ajungîndu-se la concluzia că rezultate optime s-au obţinut utilizîndu-se catalizatorul cu numărul 8. Enona de bază (3 Aα, 4α(E), 5β, 6α)–hexahidro–2–oxo–4–[3–oxo–5–(3–piridil)–1–pentenil]–2H–ciclopenta(b)furan–5–YL(1,1'–bifenil)–4– carboxila' s-a preparat prin reacţia dimetil–2–oxo–4–(3–piridil–fosfonatului, cu aldehida Corey, prin reacţia Wadsworth. S-a separat numai (E)–izomerul. Fosfonatul a fost, în plus, sintetizat prin reacţia metil–3–(3–piridil)propanoatului cu fosfonat de metil, utilizînd n-butillitiu, drept bază. Compuşii obţinuţi s-au analizat prin determinări spectrale RMN, în IR,UV, analiză cromatografică(în strat subţire lichidă de înaltă performanţă), analiză elementară.

PASSAROTTI,C., BANDI,G.L., FOSATI,A., VALENTI,M. şi DALBO, L., Boll.Chim.Farm., 129, nr.5, mai,1990, p.195.

M.M.

Sinteza derivaţilor acidului 2–furancarboxilic şi efectul biologic al acestora. N–(2–Hidroxietil)–2–furamida (HF) s-a obţinut prin reacţia acidului etilester–2–furancarboxilic cu N–(2–hidroxietil)amina sub reflux timp de o oră şi îndepărtarea N–(2–hidroxietil)aminei prin distilare în vid. N–(2–cloretil)–2–furamida (CF) s-a obţinut prin două metode, utilizîndu-se ca bază de sinteză, în prima metodă N–(2–hidroxi–etil)–2–furamida şi triclorura de fosfor, iar în a doua clorura de furoil şi clorhidratul de N–(2–cloretil)amină. Compuşii obţinuţi s-au analizat spectral în IR,UV şi RMN şi structura lor s-a

confirmat prin analiză elementară şi spectrometrie. Ultimul compus s-a testat, biologic, pentru posibilul său efect asupra celulelor limfohematopoetice, prin controlul unor parametri. În timp ce ciclofosfamida (Cy) a avut un puternic efect supresiv, în toate cazurile, N–(2–cloretil)–2–furamida (CF) nu a manifestat nici un efect citostatic, deşi conţine în structura sa o grupare N–(2–cloretil).

VLAHOV,A. şi WOLF,D., Acta Pharmaceutica Jugoslavica, 39, nr.2, febr., 1989, p.97.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Intervalul de viscozitate dintr-un singur test. Tentativele de stabilire de relaţii între viscozitate cu alte proprietăţi cum sînt densitatea, masa moleculară, conductibilitatea termică sau compoziţia chimică s-au dovedit fără succes. Prin reprezentarea unui mare număr de date experimentale disponibile în literatură pentru sorturi diferite de petrol s-a constatat că dependenţa viscozităţii de variaţia temperaturii pare să fie dependentă mai ales de valoarea viscozităţii. Au fost testate mai multe corelaţii ale datelor viscozitate-temperatură pe baza cărora a fost stabilită o relaţie prin tehnica regresiei nelineare. Aceasta permite aprecierea unui domeniu de viscozităţi cinematice pe un interval larg de temperatură, cunoscînd o singură valoare a viscozităţii. Metoda este aplicabilă pentru petrol şi fracţiuni petroliere şi conduce la rezultate mai exacte decît alte metode cunoscute.

SINEH,B., MUTYALA,S., şi PUTTAGUMTA, V.R., Hydroc.Process., 69, nr.9, sept.1990, p.39.

T.S.

Medii microporoase de filtrare pentru filtrarea cu formarea de turte. Filtrarea cu formarea de turte trebuie realizată astfel încît să se poată evita trecerea de gaz şi fenomenele negative rezultate din această trecere, concomitent cu obţinerea unui filtrat lipsit de particule. Cunoştiinţe îmbogăţite cu privire la condiţiile de filtrare, la fenomenele capilare şi la proprietăţile membranelor au condus la aplicarea unor materiale microporoase ca medii de filtrare. Adecvate în acest scop, în afară de membranele metalice, s-au dovedit a fi membranele ceramice şi, mai ales, membrane din materiale polimere. În articol se discută bazele fizice şi tehnologice cu privire la formarea turtelor de filtrare, condiţiile de curgere şi caracteristicele membranelor, după care sînt arătate cerinţele la care trebuie să răspundă mediile microporoase de filtrare, respectiv membranele metalice, membranele ceramice şi membranele din materiale polimere. În final sînt abordate diverse aspecte tehnologice, ilustrate prin exemple de aplicare. Ca avantaje ale filtrării prin medii microporoase se menţionează: realizarea unui filtrat complet lipsit de particule, eliminarea unor pierderi de solide, lipsa de abraziune în conducta filtratului; datorită faptului că la dezumectarea unei turte de filtrare, aerul de dezumectare îndepărtează apa din turtă, dar el însuşi nu poate trece prin membrană, porii rămîn umpluţi cu lichid, astfel încît nu poate avea loc nici o cristalizare în mediul filtrului.

BOTT,R., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.9, sept.1990, p.718.

E.B.

Conducerea nestaţionară a reacţiilor în vederea modelării unor reacţii catalizate eterogen. Stabilirea unui model cinetic adecvat are însemnătate centrală la proiectarea şi optimizarea reactoarelor pentru cataliză eterogenă. Sesizarea modelară a sistemelor de reacţie este de multe ori foarte complexă, astfel încît trebuie să se recurgă la metode de măsurare şi sisteme de reactoare diferenţiate pentru a se putea face o diferenţă între modelele cinetice. Evaluarea măsurătorilor efectuate în condiţii staţionare conduce de regulă la modele globale care nu permit descrierea comportării dinamice a reactoarelor catalitice atunci cînd are loc modificarea parametrilor. Concludente sînt, de aceea, modelele pentru etapele parţiale. Folosirea unor asemenea modele pentru etapele parţiale în tehnologia chimică a reacţiilor conduce la o mai bună înţelegere a proceselor fizico-chimice care au loc la suprafaţa catalizatorului şi poate fi aplicată pentru o dezvoltare dirijată a catalizatorilor şi la o optimizare a conducerii reacţiilor. Pentru realizarea unor modele utilizabile trebuie cunoscute procesele de adsorbţie şi desorbţie, precum şi indicaţii cu privire la produsele intermediare formate la suprafaţa catalizatorului. Modelele pentru etape parţiale pot fi stabilite deseori cu ajutorul metodei cu salt de concentraţii, pentru care scop se poate face apel la diverse reactoare de laborator. Deosebit de avantajoasă este situaţia cînd desfăşurarea concentraţiei poate fi urmărită atît la suprafaţă cît şi în gaz, în mod concomitent. Pe lîngă măsurarea funcţiunilor de răspuns, după o modificare în salt a unui parametru de intrare, la lămurirea proceselor de cataliză eterogenă s-a dovedit a fi eficace variaţia periodică a concentraţiilor reactanţilor. Conducerea periodică a unui proces poate fi un mijloc valoros pentru o discriminare modelară.

RENKEN,A., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.9, sept.1990, p.724.

E.B.

Influenţa datelor termofizice asupra proiectării şi funcţionării unor coloane de distilare. Proiectarea unor coloane de distilare se face astăzi în mare măsură prin calcularea cu ajutorul unor modele de simulare pe computer. În funcţie de profunzimea modelării, proiectarea unor coloane de distilare necesită un număr de date fundamentale, începînd cu caracteristicele materialelor (presiune de vapori, densitate...) pînă la influenţele condiţionate de piaţă (costurile de materii prime, de energie...). Pentru a asigura o funcţionare sigură, flexibilă şi optimă din punct de vedere economic este necesară cunoaşterea influenţei diferenţiate a acestor date fundamentale asupra parametrilor de proiectare şi funcţionare, ţinînd seamă că valorile acestor date se pot modifica în cursul funcţionării coloanei sau sînt cunoscute numai în domeniul unor oscilaţii cauzate de exactitatea de măsurare şi modelare. În articol se discută bazele unei analize referitoare la incertitudinea sensibilităţii şi a parametrilor. Sînt arătaţi apoi factorii, respectiv parametrii, care au însemnătate la proiectarea şi funcţionarea unei coloane de distilare. În cadrul discuţiilor referitoare la influenţa proprietăţilor materialelor asupra proiectării şi funcţionării coloanelor de distilare, sînt abordate probleme esenţiale referitoare la modelarea şi alegerea metodelor pentru calcularea echilibrelor de faze vapori/lichid, precum şi metodele pentru calcularea şi evaluarea influenţelor echilibrelor de faze vapori/lichid asupra proiectării coloanelor de distilare. Sînt prezentate metode "short-cut" pentru evaluarea sensibilităţii unor coloane simple de distilare în legătură cu incertitudini ale echilibrelor vapori/lichid. Prin folosirea unor exemple adecvate se demonstrează influenţa incertitudinilor din datele fundamentale şi din modelele aplicate pentru echilibrele de faze vapori/lichid asupra diferitelor variabile de proces (numărul de talere, raportul de reflux, concentraţiile de distilat şi de produs din baza coloanei etc.). O atenţie deosebită trebuie acordată, şi în viitor, alegerii modelelor şi reducerii numărului de date, pornind de la datele măsurate pînă la parametrii modelelor de echilibre de faze, ţinînd seamă că aceste influenţe nu sînt sesizabile în măsură completă în cifre şi funcţiuni matematice.

ZECK,S., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr.9, sept.1990, p.707.

E.B.

Conducte pentru instalaţii chimice. Conductele din materiale plastice, în special răşini poliesterice nesaturate sau răşini epoxidice, armate cu fibre de sticlă, reprezintă în prezent stadiul de vîrf al tehnicii în ceea ce priveşte conductele pentru instalaţii chimice. Rezistenţa la coroziune şi la intemperii, montajul uşor şi alte avantaje au dus la înlocuirea treptată a conductelor din materiale convenţionale cu

conductele menţionate. Acestea sînt preferate mai ales în instalaţii de electroliză a NaCl, sinteza amoniacului, obţinerea îngrăşămintelor chimice, desulfurarea gazelor reziduale, epurarea apelor etc. Se descriu principalele condiţii de montaj şi de livrare ca şi metodele de control la confecţionarea şi finisarea acestor conducte.

HOFFMANN,E., Chem.Ind., 113, nr.8, aug.1990, p.44.

I.A.

Pompe de căldură industriale. În instalaţiile industriale există de mult timp componente cum sînt compresoarele, schimbătoarele de căldură, supapele de expansiune, care constituie sisteme tipice de pompe de căldură. Ciclul Rankine invers, care stă la baza termodinamicii pompelor de căldură industriale, a fost folosit extensiv în sistemele de răcitoare comerciale şi de condiţionare a aerului. Obiectivul primar al lucrării este de a face o prezentare globală a tipurilor de pompe industriale de căldură şi de a furniza indicaţii generale privind amplasarea adecvată a acestora.

RANADE,S.M., Hydroc.Process., 69, nr.10, 1990, p.71.

T.S.

COROZIUNE

Cinetica procesului de coroziune a fierului în soluţii apoase de sulfat şi clorură de concentraţii scăzute. Se prezintă curbele de densitate de curent catodic în funcţie de concentraţiile ionilor Cl^- şi SO_4^{2-} la diferite temperaturi ca şi curbele de potenţial de coroziune şi de viteză de coroziune pentru aceleaşi condiţii. Sînt indicate caracteristicile soluţiilor cu care s-a lucrat. Studiile s-au efectuat pe epruvete de oţel carbon şi de fier. Interpretarea rezultatelor obţinute s-a făcut pe calculator. S-a constatat că valorile determinate ale energiilor de activare ale procesului de coroziune sînt apropiate cu cele publicate în literatură.

PARLAPANSKI,M. şi PANAJOTOVA,M., Korrosion, 21, nr.3, 1990, p.145.

T.A.

Coroziunea aluminiului în acid ortofosforic. S-a studiat viteza de coroziune a aluminiului în mediu de acid fosforic în funcţie de concentraţia acestuia. Prin determinarea pierderii în greutate şi prin tehnica de polarizare s-a investigat efectul unor 3,3,5-trimetilazepine N-substituite ca inhibitori de coroziune a aluminiului în acid ortofosforic 75%. Ambele metode au dat rezultate concordante şi s-a stabilit ordinea de creştere a eficacităţii pentru 6 substanţe studiate. Măsurătorile polarografice au demonstrat că derivaţii studiaţi ai azepinei acţionează predominant ca inhibitori catodici. Din vitezele de coroziune cu şi fără adaos de inhibitori s-a calculat gradul de acoperire a suprafeţei electrodului – o valoare importantă pentru caracterizarea adsorbţiei. Parametrii termodinamici ai adsorbţiei s-au calculat şi cu ajutorul izotermei de adsorbţie Frumkin.

FOUDA,A.S., Korrosion, 21, nr.5, 1990, p.268.

T.A.

Cercetarea substanţelor pentru tratarea ruginii, solubile în apă, cu privire la activitatea lor în pretratarea suprafeţelor de oţel cu aplicarea ulterioară a unui strat de protecţie organic. S-au studiat agenţi solubili în apă, folosiţi pentru tratarea stratului de rugină, care conţin acid fosforic ca substanţă activă pentru "transformarea ruginii", substanţe pentru complexare, ca de ex. tanină ca stabilizatori şi/sau aditivi pentru inactivarea sulfaţilor şi clorurilor la interfaţa fier-rugină. S-a găsit că protecţiile organice aplicate după pretratarea menţionată sînt mai puţin rezistente în comparaţie cu cele aplicate pe suprafaţa metalică curată. Nu se realizează o scădere a costurilor de protejare prin pretratare şi, ca urmare, se recomandă utilizarea acestor agenţi numai în cazuri în care nu există alte posibilităţi de îndepărtare a ruginii şi unde costurile nu sînt relevante.

MÜLLER,M., Korrosion, 21, nr.4, 1990, p.183.

T.A.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Leşierea cu clorură ferică a unui minereu sulfuros, complex, de cupru-zinc în prezenţa unui solvent pentru sulful elementar. În procesele de leşiere cu clorură ferică a minereurilor complexe sulfuroase, sulful este produsul principal al oxidării sulfurilor. Formarea unui strat de sulf în jurul particulelor de sulfuri metalice descreşte viteza de leşiere, probabil transformînd reacţia într-un proces de difuziune. În acest caz, prezenţa unui solvent organic pentru sulful elementar ar putea contribui la mărirea vitezei de leşiere şi, prin aceasta la mai mari randamente în metale. Autorii au supus probe de minereu complex de sulfuri de cupru-zinc (provenite din Turcia) unei leşieri cu o soluţie 2,2 M de $FeCl_3$, la temperaturi cuprinse în domeniul 50-90°C, la pH = 0,6. S-a urmărit şi efectul prezenţei CCl_4 ca solvent pentru sulful elementar. S-au putut constata randamente ridicate în ambele metale, mai ales cînd s-a lucrat la temperaturi mai ridicate, cînd recuperarea metalelor este practic completă. În prezenţa CCl_4, recuperarea sulfului provenit din calcopirită şi sfalerită (prin reacţia de leşiere) a fost de asemenea practic totală, în schimb pirita, de asemenea un component al minereului complex, nu a fost atacată. Curbele cinetice ale dizolvării cuprului ca funcţie de temperatură arată un model al vitezei de reacţie dependent de suprafaţa minereului, ca reacţie controlată chimic. S-a determinat o valoare aparentă a energiei de activare (82,2 kj/mol). Teste preliminare privind separarea cuprului şi zincului din lichidul de leşiere, prin precipitarea controlată a fierului(III) şi prin extracţie cu solvent, indică posibilitatea unei recuperări separate a acestor metale, cu randamente mari de extracţie.

BUTTINELLI,D., LAVECCHIA,R., LUPI,C., POCHETTI,F., GAVECI,A. şi TAPEAYA,Y., Chim.Ind.(Milano), 72, nr.8-9, aug.-sept.1990, p.707.

E.B.

Lichefierea cărbunelui în sisteme de amine alifatice primare. S-au cercetat caracteristicile procesului de lichefiere a diferitelor feluri de cărbune în mediu de amine alifatice primare (AAP). Folosirea aminelor inferioare permite realizarea lichefierii lignitului la temperatură sub 300°C şi presiune de cca 35 atm, cu conversia aproape completă a materiei organice din lignit. Lichefierea cărbunilor de calitate superioară necesită aplicarea unor condiţii mai severe. Se descrie testarea unei serii de AAP pînă la C_{12} în diferite condiţii. S-a găsit că AAP sînt solvenţi mai eficace în comparaţie cu tetralina sau cu heterociclii cu azot, pe criteriile de distilabilitate a produselor şi de randament total de gaze. Aceste avantaje sînt însă însoţite de încorporarea chimică a unor cantităţi mari de amine în produse. Prin adaos de hidrogen şi/sau tetralină la sistemul de solvenţi din AAP se observă mărirea vitezei de lichefiere şi a conversiei la fazele iniţiale ale reacţiei. Aceste efecte sinergetice dispar complet la fazele ulterioare ale reacţiei. Se discută fenomenele constatate de aminoliză, scindarea eterilor, hidroliză şi hidrogenoliză. Consumul de solvent este ridicat, dar poate fi redus considerabil dacă se folosesc sisteme multicomponente care conţin apă şi donori de hidrogen şi se lucrează în flux continuu la temperatura de 230°C.

CHEN,W.-Y. şi KAZIMI,F.M., Ind.Eng.Chem.Res., 29, nr.7, iul.1990, p.1109.

I.A.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea de produse valoroase din deşeuri. Se descriu ultimele realizări în binecunoscutul domeniu al valorificării şi denocivizării produselor aromatice policlorurate. În cercetările efectuate la scară de laborator s-a găsit că prin dehalogenare electrolitică a policlorbenzenilor, policlorfenolilor, a bifenililor şi dibenzofuranilor cloruraţi, cu utilizarea de catozi de plumb şi la o densitate de curent de cel puţin 300 Am^{-2}, se pot obţine produse parţial sau total declorurate. Selectivitatea declorurării poate fi dirijată. Rezultatele pozitive obţinute indică oportunitatea continuării acestor cercetări în vederea elaborării la scară tehnică a unui procedeu electrolitic de decontaminare a produselor aromate policlorurate.

VOSS,J., PETERSEN,D., LEMMRICH,M. şi ALTROGGE,M., Chem.Ind., 113, nr.9, sept.1990, p.17.

I.A.

Îmbătrînirea polimerilor provocată de radiaţii ionizante - exemplificare prin studiul cîtorva materiale polimere electroizolante. Se discută gradul de utilitate al metodelor de testare incluse în norme internaţionale, a procesului de îmbătrînire accelerată a materialelor organice electroizolante din comerţ. În acest scop s-au expus radiaţiei Y, în condiţii de doze totale şi intensităţi de radiaţie diferite, cîteva sorturi de cauciuc etilenic EPM şi o răşină epoxi cicloalifatică (EP) folosite ca materiale electroizolante în instalaţii electrice ale centralelor nucleare. Pentru cauciucurile EPM influenţa iradierii s-a apreciat pe baza modificării proprietăţilor mecanice în timpul întinderii, iar în cazul răşinii EP – pe baza modificării valorii temperaturii de verificare. Acţiunea radiaţiei Y asupra materialelor studiate provoacă reticularea şi degradarea acestora, dependenţa desfăşurării acestor procese de parametrii de iradiere fiind diferită pentru diferitele materiale. De aici decurge necesitatea adaptării condiţiilor de investigare a probelor în cursul încercărilor de îmbătrînire accelerată la natura materialului polimer electroizolant, ceea ce ar permite extrapolarea corectă a rezultatelor aprecierii în condiţiile reale de lucru.

RIZZO,G., CALDERARO,E. şi SPADARO,G., Polimery, 34, nr.12, dec.1989, p.536.

T.A.

Eliberarea de biocide din geluri dextranice acoperite cu filme din polimeri. Un gel din dextran reticulat cu epiclorhidrină, sub formă de particule sferice cu un conţinut de 1-7% în greutate de biocid – acidul salicilic sau 2,4,5–triclorfenolul – s-a acoperit cu filme de grosime 9.10^{-5} – 53.10^{-5} cm realizate din acetilchitină sau acetat de polivinil. S-a studiat influenţa naturii şi grosimii filmului de polimer asupra cineticii procesului de eliberare a biocidului din granule în apă. Prin corelarea datelor experimentale cu cîteva relaţii cinetice, care descriu procesul cercetat, s-a ales ecuaţia optimă. Prin analiza constantelor din această ecuaţie s-a găsit că acetatul de polivinil este mai eficient în încetinirea eliberării biocidului din preparatele menţionate; aceasta depinde şi de grosimea filmului de acoperire.

POLOWINSKA,A., SZOSLAND,L., PIERZCHLEWSKA,A. şi POLOWINSKI,S., Polimery, 34, nr.12, dec.1989, p.532.

T.A.

Răşini epoxidice modificate cu uretani. S-au studiat condiţiile de modificare a răşinii epoxi cu masă moleculară scăzută Epidian 5, fabricată în Polonia, cu oligomeri uretanici cu grupe terminale de izocianat şi s-au obţinut 12 compoziţii epoxiuretanice lichide (EPUR) ce diferă prin conţinut de oligomer uretanic. S-a determinat modificarea viscozităţii acestor compoziţii în funcţie de timp, la temperatura de 25°C, într-un interval de 0-720 ore. S-au caracterizat proprietăţile mecanice ale îmbinărilor compoziţiilor EPUR realizate, întărite cu poliamine alifatice sau aromatice, cu metale. S-a găsit că modificarea cu uretani duce la o oarecare creştere a rezistenţei la forfecare, dar rezistenţa la desprindere este de 5-7 ori mai bună în comparaţie cu îmbinările metal-Epidian nemodificat. Manipularea EPUR are loc în condiţii sanitare satisfăcătoare datorită lipsei de izocianaţi volatili.

HALASA,E., Polimery, 34, nr.12, dec.1989, p.527.

T.A.

MEDICAMENTE

Evaluarea efectului măririi particulelor şi a aditivilor asupra comportării la sedimentare a suspensiilor cu ajutorul unei balanţe de sedimentare. Se descrie stabilirea unei balanţe de sedimentare modificată, după Lechonski, cu înregistrare automată şi analiza curbei de sedimentare şi se prezintă rezultatele investigărilor factorilor de reproductibilitate a măsurătorilor şi gradul de recuperare a materialului suspendat. Calităţile a patru serii de sulfat de bariu s-au putut stabili prin analiza curbelor de sedimentare măsurate. Perioadele de timp lungi, necesare măsurătorilor, s-au constatat a fi dezavantaje majore. Pentru a valida balanţa de sedimentare a sulfatiazolului acesta s-a trecut prin sită cu un jet de cernere în trei fracţiuni, dar validarea nu a fost posibilă. Distribuţiile mărimii măsurate nu au fost în concordanţă cu datele de referinţă obţinute prin analiza imaginii microscopice şi fotosedimentometrice. În plus, distribuţiile mărimii obţinute prin utilizarea fotosedimentometrului s-au constatat a nu fi reproductibile. Adăugarea de antifloculanţi, agenţi activi de suprafaţă şi agenţi de floculare, cauzează mici modificări ale curbelor de sedimentare. Deci utilizarea balanţei de sedimentare pentru optimizarea formulelor de fabricaţie a suspensiilor nu este posibilă. Această metodă nu a putut fi aplicată în dezvoltarea şi controlul calităţii suspensiilor farmaceutice.

MÜLLER,B.VON., KLE NEBUDDE,P., OSTBERG,T. şi WAALER,T., Pharm.Ind., 52, nr.10, oct.1990, p.1267.

M.M.

Studii privind utilizarea produselor de amidon de cartofi în tehnologia farmaceutică. II. Proprietăţile pulberii. Se prezintă rezultatele obţinute ca urmare a folosirii a patru produse de amidon de cartof modificate în privinţa utilizării de substanţe auxiliare la condiţionarea comprimatelor. Respectivele produse sînt caracterizate. În privinţa comprimării directe s-au determinat următoarele proprietăţi: mărimea granulei, densitatea, capacitatea de curgere şi conţinutul în umiditate. Ca standarde de comparaţie s-au folosit Heweten 12 şi valori corespunzătoare pentru amidon de cartof.

MANK,R.VON., KALA,H., LORENZ,A. WENZEL,U. şi PODECZECK,F., Pharm.Ind., 52, nr.10, oct.1990, p.1272. M.M

PETROCHIMIE

Slamurile de petrol – o problemă în rafinărie. În cursul rafinării petrolului apar dispersii solide apă-petrol care sînt tratate în prima etapă a tehnologiei de tratare a apelor reziduale. Formarea de şlamuri de petrol stabilizate este determinată de impurităţile conţinute în petrolul brut care sînt decantate în timpul depozitării intermediare ca aşa-zise "baza rezervorului". Acestea rezultă din compararea compoziţiei solidelor, caracteristici de fierbere a petrolului şi conţinutul de "Polaxomer" (bloc– copolimeri etilenoxid–propilenoxid), în şlamurile de petrol /baza rezervorului.

BOMKE,E.VON., şi BORMANN,K., Erdöl Erdgas Kohle, 106, nr.10,1990, p.399.

T.S.

Compoziţia benzinelor şi calitatea antidetonantă: experienţe cu un nou criteriu de evaluare. Rezistenţa la detonaţie a combustibililor pentru tracţiuni auto este evaluată în mod curent în laborator cu două metode ASTM, cunoscute pe plan mondial ca "Research" şi "Motor", precum şi prin expresii în termeni de "număr octanic". Aceste metode reprezintă un mod de evaluare bazat pe o scară convenţională, scara de numere octanice, care exprimă proprietăţile antidetonante ale benzinelor. De un timp, însă, criteriul empiric de număr octanic s-a dovedit nesatisfăcător, aşa cum au arătat şi probele stradale. Aceasta s-a dovedit mai ales pentru benzine care conţin în compoziţie compuşi chimici diferiţi de cei doi alcani de referinţă (n-heptan şi izooctan) cum sînt unii compuşi organici adăugaţi la benzine fără plumb, în vederea ameliorării calităţii antidetonante. Experinţele efectuate au pus în evidenţă că, pentru menţinerea invariantă a condiţiilor operative standard ale celor două motoare de probă, antidetonanţa hidrocarburilor aromatice poate fi evaluată pe baza "indicelui energetic", care conduce la rezultate diferite de cele obţinute cu metodele convenţionale, dar care sînt în acord cu divergenţele observate la evaluările în laborator cu metodele ASTM. Autorii au adoptat acest criteriu ca bază de dezvoltare a unei noi metode de evaluare a caracteristicilor antidetonante ale benzinelor cu ajutorul măsurării puterii specifice, indicată în termenul de "indice energetic" (I_E, exprimat în W/m^3), asociat de detonaţia într-un motor CFR prin relaţia:

$$I_E = \frac{1}{E}\left(\frac{dp_t}{dt}\right)^2 dt$$

unde E reprezintă modulul de compresibilitate; t_2-t_1 - timpul cît durează fenomenul; p_t - suprapresiunea de detonaţie. Probe efectuate cu două motoare CFR, legate fiecare într-o dispoziţie instrumentală adecvată (lanţ), au arătat că benzinele de diverse compoziţii sînt evaluate mai bine prin criteriul energetic decît prin metodele convenţionale. În special se relevă antidetonanţa efectivă a hidrocarburilor aromatice, în comparaţie cu evaluarea după numerele octanice convenţionale. Metoda permite totodată optimizarea procesului de producţie a carburanţilor şi a adaptării termodinamice combustibil/motor printr-o formulare mai raţională a benzinei.

AVELLA,F., GIRELLI,A. şi FAMIGLIETTI, M., Chim.Ind.(Milano), 72, nr.8-9, aug.-sept.1990, p.686.

E.B.

Procese de alchilare cu acid sulfuric. Procesele de alchilare de importanţă comercială implică reacţia de temperatură joasă în prezenţa acidului sulfuric sau a acidului fluorhidric. În ciuda numărului relativ mic de componente reactive prezente în alimentare, contactul cu catalizatorii de tip acid are ca efect mai multe reacţii paralele şi consecutive. Rezultă o structură complexă de produse, alchilatul conţinînd un domeniu larg de izoparafine ramificate de la C_5 la C_{12}. Analiza detaliată a două procese de alchilare cu acid sulfuric relevă avantajele în operare şi de calitate a produsului în procesul STRATCO cu răcirea efluentului.

CHAPIM,L., Riv.dei Comb., 44, nr.6-7, 1990, p.177.

T.S.

Propenă din etenă şi 2–butenă. Procesul de metateză oferă o cale de obţinere a propenei din fracţiuni C_4, din etenă sau din o combinare a celor două surse. Reacţia de metateză are loc la temperatură ridicată (150–350°C) în fază de vapori, cu catalizatori de molibden sau wolfram pe suport, sau la temperatură joasă cu un catalizator pe bază de reniu, în fază gazoasă sau lichidă. Conversia la echilibru este de 55-65%, funcţie de temperatură. IFP a dezvoltat un proces cu mai multe versiuni, care valorifică materia primă disponibilă, fie etena, fie fracţiunea C_4.

AMIGUES,P. şi CHAUVIN,Y., Hydroc.Process., 69, nr.10, 1990, p.79.

T.S.

DIVERSE

Linii de dezvoltare a tehnicii de dozare a materialelor vărsate. Probleme de dozare a materialelor vărsate apar la procese de transformare fizice şi chimice ale produselor, la amestecarea unor componente şi la umplerea diferitor ambalaje. Exactitatea dozării este stabilită de cerinţele de calitate adresate produsului şi de economicitatea procesului de producţie. Aceasta este valabil şi pentru hotărîrea alegerii modului de procedură, continuu sau discontinuu. Tehnica modernă de dozare cere o includere simplă şi flexibilă în reţelele de reglare şi dirijare, care reprezintă un domeniu esenţial al automatizării procesului şi producţiei. Pentru dozarea materialelor vărsate trebuie să se ţină seamă de lista de caracteristici esenţiale ale acestora. Grupa de proprietăţi fizico-chimice determină cerinţele referitoare la forma constructivă a instalaţiei şi stabilesc materialele şi execuţia acestora. Rezolvări speciale, constructive, sînt cerute de igienă, sterilitate, curăţire, goliri totale la un frecvent schimb de produs etc. Materialele vărsate sînt dozate atît prin limitări de volum ("volumetric"), cît şi prin măsurători de masă. O diferenţă esenţială între diferitele procedee de dozare este modul şi exactitatea limitării masei. Cele mai exacte sînt procedeele de dozare gravimetrice, dintre acestea predominînd, în ceea ce priveşte exactitatea, cîntărirea discontinuă. Dezvoltarea acesteia este determinată de stadiul de dezvoltare a tehnicii celulelor de cîntărire, de electronica de cîntărire şi de tehnica computerelor. Sînt explicate, comparate şi evaluate, tendinţele de dezvoltare la sesizarea şi prelucrarea datelor, la reglarea şi la construcţia aparatelor. Sînt prezentate cele mai importante perturbări la fluxul de material vărsat şi măsurile care trebuie luate pentru evitarea acestora. În privinţa exactităţii la dozare, trebuie stabilite anumite convenţii între fabricant şi consumator, cu accentuarea diferenţei care există între eroarea de dozare şi constanţa de dozare. Un frecvent control al exactităţii de dozare în timpul funcţionării arată exactitatea de dozare la o funcţionare pe o durată mai lungă şi dă indicaţii cu privire la ciclurile necesare de calibrare.

VETTER,G. şi WOLFSCHAFFNER,H., Chem.-Ing.,Tech., 62, nr.9, sept.1990, p.695.

E.B.

Producţie aseptică şi tehnologie avansată a flacoanelor-seringă. Se analizează condiţiile în care se prepară, se sterilizează prin microfiltrare, se stochează şi se distribuie soluţiile aseptice de uz injectabil. Descriindu-se datele ciclului automatic de elaborare şi sterilizare, se precizează materialele utilizate, şi se descrie ciclul de funcţionare. Introducerea în suprafaţa sterilă a seringii a fost îndelung dezbătută şi studiată comparativ cu tehnica în mod normal utilizată care prevede expunerea la aldehidă formică a conteinerelor necesare pentru producţia zilnică într-un depozit local situat în afara zonei sterile. Avînd în vedere că această tehnică nu împiedică contaminarea fizică superficială, s-a brevetat un sistem(Alinext), care constă în evitarea introducerii în suprafaţa sterilă de contaminanţi de acest tip. Se descrie principiul de funcţionare al respectivului sistem precizîndu-se că prin aplicarea acestuia se ajunge la un raport steril cu un potenţial de productivitate de cca 25mil.de unităţi pe an, în spaţiu relativ restrîns şi într-un timp scurt. Producţia pe scară largă a unei forme farmaceutice parenterale este neconvenţională şi biologic

îmbogăţită deoarece fabricaţia este exclusiv aseptică împiedicînd contaminarea cu microorganisme prin natura produsului şi a conservantului.

ATTOLINI,M., CASTELLAZZI,F., MOLINARI,M.L. şi SHILARDELLI G., Notiziario Chimico Farmaceutico, nr.9, sept.1990, p.57.

M.M.

Efecte antioxidante ale uleiului de ovăz şi fracţiunilor sale. Activitatea antioxidantă a uleiului de ovăz şi a fracţiunilor sale s-a cercetat cu ajutorul metodei Rancimat folosind ca substraturi untură, ulei de soia şi de seu. Uleiul de ovăz obţinut prin extracţie cu izopropanol şi adăugat la substrat în proporţie de 1-5% a mărit perioada de inducţie a oxidării în cazul unturii şi a uleiului de seu de 2 pînă la 8 ori, în comparaţie cu probele ce nu au conţinut antioxidant. Creşterea stabilităţii în acelaşi grad s-a realizat la un adaos de 0,25 pînă la 1,5% de fracţiuni ale uleiului de ovăz, preparate prin ultrafiltrare sau prin extracţie cu CO_2 în condiţii supercritice. Prin această ultimă metodă s-a izolat o fracţiune de lecitină care a prezentat cel mai mare efect antioxidant. Totuşi, şi fracţiunile separate printr-o singură fază de ultrafiltrare, au avut efecte similare. În cazul uleiului de soia efectul antioxidant al uleiului de ovăz şi fracţiunilor sale a fost similar, dar mai slab. Rezultatele obţinute arată că atît uleiul de ovăz cît şi fracţiunile sale polare reprezintă antioxidanţi potenţiali pentru alimente, produse farmaceutice, materiale plastice etc.

FORSSELL,P., CETIN,M., WIRTANEN,G. şi MALKKI,Y., Fat Sci.Technol., 92, nr.8, aug.1990, p.319.

I.A.

Conservarea energiei în instalaţii. Oportunitatea conservării energiei în instalaţiile prelucrătoare trebuie luată în consideraţie în trei direcţii principale: echipamentele, operaţiile şi procesele unitare şi utilităţile. Cuptoarele de încălzire, schimbătoarele de căldură şi coloanele din sistemele de lucru constituie grupa echipamentelor. Sistemele de reacţie şi separare sînt cuprinse în domeniul operaţiilor şi proceselor unitare. Utilităţile includ sistemele de generare a aburului şi energiei, sistemele de răcire şi combustibilii. Articolul cuprinde sugestii pentru fiecare din cele trei domenii urmărind concentrarea eforturilor pentru reducerea consumurilor energetice din instalaţii prin tehnici verificate.

SIEGELL,J.H., Hydroc.Process., 60, nr.10, 1990, p.59.

T.S.

Drumul dificil spre economia de piaţă. Industria chimică din Cehoslovacia se confruntă cu probleme dificile, ca şi alte ramuri industriale: liberalizarea şi reformarea preţurilor, trecerea la convertibilitatea coroanei, privatizarea a circa două treimi din unităţi. Noul guvern trebuie să găsească rapid soluţii corespunzătoare scopurilor menţionate şi căile pentru punerea lor în aplicare. Se apreciază că 10% din salariaţi îşi vor pierde locurile de muncă. În industra chimică se preconizează micşorarea sortimentului de produse urmînd să se dea prioritate produselor cu perspective deosebit de favorabile. Deşi per total importul de produse din Cehoslovacia în Germania a crescut atît în anul 1989 cît şi în primele 4 luni ale anului 1990, în comparaţie cu anul 1988, importul de produse chimice a scăzut cu 4,1 şi respectiv cu 15,6%. Se dau cifrele privind importul şi exportul de produse chimice din Cehoslovacia în Germania în perioada 1988, 1989 şi ianuarie-aprilie 1990.

WENDWNBURG,L., Chem.Ind., 113, nr.8, aug.1990, p.6.

I.A.

SOCIETĂŢILE COMERCIALE DIN COMPONENŢA DEPARTAMENTULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROCHIMICE

RAFINĂRII ŞI PETROCHIMIE

Nr.	Denumirea veche	Denumirea nouă	Adresa	Telef./Telex
1.		Rafirom - S.A.	Bucureşti, Splaiul Independenţei nr.202A, sector 6	
2.	Combinatul Petrochimic Brazi	PETROBRAZI - S.A.	Platforma Industrială Brazi Jud. Prahova	971-43121 19343
3.	Combinatul Petrochimic Ploieşti	Petrotel - S.A. Ploieşti	Str. Mihai Bravu nr.235, Ploieşti, Jud. Prahova	971-44671 19275
4.	Combinatul Petrochimic Midia	Petromidia - S.A.	DN-228 Km.23, Constanţa, Jud. Constanţa	916-60135 14207
5.	Combinatul Petrochimic Piteşti	Arpechim - S.A.	Bul. Petrochimiştilor nr.127 Piteşti, Jud. Argeş	976-32295 18236
6.	Combinatul Petrochimic Oneşti	Carom - S.A.	Str. Cauciucului nr.1, Jud. Bacău, Oneşti	933-21070 21518
7.	Intreprinderea Rafinăria Ploieşti	Rafinăria Astra - S.A., Ploieşti	Bul.Petrolului nr.59 Ploieşti, Jud. Prahova	971-23298 19224
8.	Intreprinderea Rafinăria Vega	Vega S.A.	Str. Văleni nr.146, Ploieşti Jud. Prahova	971-26959 19291
9.	Intreprinderea Rafinăria Cîmpina	Steaua Română-S.A.	Calea Doftanei nr.15, Cîmpina, Jud. Prahova	973-37341 19618
10.	Intreprinderea Rafinăria Dărmăneşti	Rafinăria-S.A. Dărmăneşti	Comuna Dărmăneşti Jud. Bacău	11(prin 091) 21822
11.	Intreprinderea Rafinăria Braşov	Lubrefin-S.A.	Str. Rarmanului nr.62 Braşov, Jud. Braşov	921-27766 61309
12.	Rafinăria Oneşti	Rafo-S.A.	Oneşti, str. Cauciucului nr.2, Jud. Bacău	933-21380 21514
13.	Intreprinderea Rafinăria Crişana	Petrolsup-S.A. Suplacu de Barcău	Comuna Suplacu de Barcău Jud. Bihor	991-33102 34272
14.		PECO-S.A.	Str. General Budişteanu nr.11 bis, sector 1, Bucureşti	
15.	Intreprinderea pentru condiţionarea ţiţeiului şi a produselor petroliere - Constanţa	OIL-Terminal S.A.	Str. Caraiman nr.2, Constanţa, Jud. Constanţa	916-18320 -11316 14406
16.	ICE Petrolexport-import Bucureşti	Petrolexport-import S.A.	Bulevardul Magheru nr.1-3, sector 1, Bucureşti	90-133045 11519
17.	Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării, Ploieşti	IPIP-S.A.	Str. Diligenţei nr.18, Ploieşti, Jud. Prahova	
18.	Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării, Ploieşti	ICERP-S.A.	Bulevardul Republicii nr.221, Ploieşti, Jud. Prahova	
19.	Combinatul Petrochimic SOLVENTUL Timişoara	Solventul-S.A.	Calea Aradului nr.15, Timişoara, Jud. Timiş	961-14205 71259
20.	Intreprinderea chimică CARBOSIN Copşa Mică	Carbosin-S.A.	Str. Uzinei nr.2, Copşa Mică Jud. Sibiu	928-40488 66235

Notă: Societăţile comerciale de la poziţiile 1...18 inclusiv fac parte din Holdingul "Rafirom - S.A." Bucureşti.

PRELUCRARE MATERIALE PLASTICE

Nr.	Denumirea veche	Denumirea nouă	Adresa	Telef./Telex
1.	Trustul "Romplast"	ROMPLAST-S.A. Bucureşti	Str. Ziduri Moşi nr.23-25, sector 2, Bucureşti	90-351600
2.	Intreprinderea de prelucrare mase plastice Bucureşti	Prodplast-S.A. Bucureşti	Str. Ziduri Moşi nr.23-25, sector 2, Bucureşti	90-356308 11759
3.	Intreprinderea de prelucrare mase plastice, Buzău	Romcarbon-S.A.	Str. Transilvaniei nr.132, Buzău, Jud. Buzău	974-11954 56227
4.	Intreprinderea de prelucrare mase plastice, Focşani	U iplast-S.A.	Bul. Independenţei nr.71, Focşani, Jud. Vrancea	939-12893 53275
5.	Intreprinderea de prelucrare mase plastice, Iaşi	Moldoplast-S.A.	Str. Chişinăului nr.23, Iaşi, Jud. Iaşi	981-35882 22266
6.	Intreprinderea de prelucrare mase plastice, Drăgăşani	Oltplast-S.A.	Str. Tudor Vladimirescu nr.722, Drăgăşani, Jud. Vîlcea	948-11430 48619
7.	Intreprinderea de prelucrare mase plastice, Năsăud	Somplast-S.A.	Str. George Coşbuc nr.147, Bistriţa, Jud. Năsăud	999-62470 37279
8.	Intreprinderea de prelucrare mase plastice, Sfîntu Gheorghe	Plastico-S.A.	Str. Braşovului nr.5, Sfîntu Gheorghe, Jud. Covasna	923-11360 68286
9.	Intreprinderea de prelucrare mase plastice, Tulcea	Plastex-S.A.	Str. Grădinilor nr.6, Tulcea, Jud. Tulcea	925-16590 52225
10.	Intreprinderea NAPOCHIM Cluj-Napoca	Napochim-S.A.	Str. Someşului nr.34, Cluj-Napoca, Jud. Cluj	951-34066 31306
11.	Intreprinderea NAPOCHIM Cluj-Napoca	Sticla-S.A.	Str. Luncii nr.19, Cluj-Napoca, Jud. Cluj	
12.	Intreprinderea chimică Orăştie	Plastor-S.A.	Str. Codrului nr.24, Orăştie, Jud. Hunedoara	95[illegible]-41336 72618
13.	Intreprinderea chimică Craiova	Spumoplast-S.A.	Str. Bucovat nr.200, Craiova, Jud. Dolj	941-33233 41337
14.	Intreprinderea de prelucrare mase plastice Măcin	Deltaplast-S.A.	Comuna Măcin, str. Portului, nr.21, Jud. Constanţa	915-712[illegible]2 5222[illegible]
15.	Intreprinderea de produse dentare Cluj-Napoca	Astar-S.A.	Str. Someşului nr.5, Cluj-Napoca, Jud. Cluj	
16.	Intreprinderea "Prodcomplex" Tg.Mureş	Prodcomplex-S.A.	Str. Gheorghe Doja nr.177, Tg.Mureş, Jud. Mureş	954-33460 65242
17.	Atelierul de mase plastice Miercurea Ciuc	Harplast-S.A.	Str. Harghitei nr.105, Miercurea Ciuc, Jud Harghita	
18.	Intreprinderea de prelucrare mase plastice Cehu Silvaniei	CEPLAST-S.A. Cehu Silvaniei	Cehu Silvaniei, Jud Sălaj	

PRELUCRARE CAUCIUC

Nr.	Denumirea veche	Denumirea nouă	Adresa	Telef./Telex
1.	Intreprinderea de Anvelope Danubiana Bucureşti	Danubiana-S.A.	Şos. Olteniţei nr.181, sector 4, Bucureşti	90-837660 10276
2.	Intreprinderea de Anvelope Victoria Floreşti	Victoria-S.A.	Combinatul Floreşti Jud. Prahova	971-46241 19286
3.	Intreprinderea de Anvelope Zalău	Silvania-S.A.	Bul.Mihai Viteazu nr.83, Zalău, Jud. Sălaj	996-20988 39267
4.	Intreprinderea de Anvelope Drobeta Turnu Severin	Rotras-S.A.	Str. Porţile de Fier nr.1, Turnu Severin, Jud.Mehedinţi	978-17367 42267
5.	Intreprinderea de Anvelope Caracal	Olt-tire S.A.	Str.Olt nr.150 A, Caracal Jud. Olt	945-15303 49734
6.	Intreprinderea de Anvelope Luduş	Romvelo-S.A.	Str. 1 Mai nr.710, Luduş Jud.Mureş	955-70347 65297
7.	Combinatul de Articole Tehnice din Cauciuc Jilava	Arteca-S.A. Jilava	Prelungirea Şos. Giurgiului nr.33, sector 4, Bucureşti	90-857035 11729
8.	Combinatul de Articole Tehnice din Cauciuc Piteşti	Relast-S.A.	Str. Dobrogeanu Gherea, nr.1 Piteşti, Jud.Argeş	976-33293 18249
9.	Intreprinderea de Articole Tehnice din Cauciuc şi Cauciuc Regenerat Tîrgu Jiu	Artego-S.A.	Str. Ciocîrlău nr.38, Tîrgu Jiu, Jud. Gorj	929-11370 15259
10.	Intreprinderea de Articole Tehnice din Cauciuc Botoşani	Arca-S.A.	Calea Naţională nr.2 A, Botoşani, Jud.Botoşani	985-16727 24260
11.	Intreprinderea de Articole Tehnice din Cauciuc Gura Humorului	Icart-S.A.	Bul.Bucovina nr.97, Gura Humorului, Jud.Suceava	987-32807 28287
12.	Intreprinderea de Articole Tehnice din Cauciuc Braşov	Fartec-S.A.	Str.Sportul Popular nr.1, Braşov, Jud. Braşov	921-62979 61218
	Intreprinderea de Produse Metalice şi Piese de Schimb Sighişoara			
13.	Intreprinderea Chimică Victoria Bucureşti	Victoria-S.A. Bucureşti	Bul.Păcii nr.179-181, sector 6, Bucureşti	90-857070 11114
14.	Intreprinderea Energia Constanţa	Energia-S.A. Constanţa	Str. Baba Novac nr.165, Constanţa, Jud.Constanţa	916-23618 14318
15.	Intreprinderea Chimică Drum Nou Bucov	Arpacor-S.A.	Str. Fabricii, Bucov, Jud. Prahova	971-22138
16.	Intreprinderea de Produse Metalice şi Piese de schimb Sighişoara	Sanitaria-S.A.	Str. Zaharia Gaiu nr.8, Sighişoara, Jud. Mureş	

FIRE ŞI FIBRE SINTETICE ŞI ARTIFICIALE

Nr.	Denumirea veche	Denumirea nouă	Adresa	Telef./Telex
1.	Combinatul de fibre sintetice Săvineşti	Melana-S.A.	Str. Uzinei nr.1, Săvineşti Jud.Neamţ	936-11495 25317
2.	Combinatul de fibre sintetice Săvineşti	Comer-S.A.	Str. Uzinei nr.1, Săvineşti Jud. Neamţ	936-13000 -17000 25221
3.	Combinatul de fibre sintetice Iaşi	Terom-S.A.	Calea Chişinăului nr.29 Iaşi, Jud. Iaşi	981-30950 22251
4.	Combinatul de fibre sintetice	Grulen-S.A.	Str. Dumbravei nr.2 Cîmpulung-Muscel, Jud.Argeş	970-13701 18614
5.	Combinatul de fibre sintetice Vaslui	Moldosin-S.A.	Şos. Bacăului nr.2, Vaslui Jud. Vaslui	983-15788 26257
6.	Intreprinderea de fire şi fibre poliamidice Roman	Polirom-S.A.	Str.Chimiei nr.1, Roman Jud. Neamţ	937-11359 25296
7.	Intreprinderea de fibre sintetice Corabia	Corapet-S.A.	Str.Traian nr.57, Corabia, Jud. Olt	945-60613 49733
8.	Intreprinderea filatura de fire melana Botoşani	Firmelbo-S.A.	Str. Progresului nr.1 Botoşani, Jud. Botoşani	985-17630 24261
9.	Societatea mixtă Româno-Italiană RIFIL Săvineşti		Str.Uzinei nr.1, Săvineşti Jud. Neamţ	936-15994 -17451 25262
10.	Centrala industrială de fibre şi fire artificiale Brăila	Farom-S.A.	Calea Călăraşilor km 10, Brăila, Jud. Brăila	946-31239 55210
11.	Combinatul de fibre artificiale Brăila	Dunacor-S.A.	Şos. Vizinului km 10, Brăila, Jud. Brăila	946-33707 -36100 55210
12.	Intreprinderea de fibre şi fire artificiale Suceava	Famos-S.A.	Calea Unirii nr.22, Suceava Jud. Suceava	987-50050 23301
13.	Intreprinderea de fibre artificiale Dej	Cesom-S.A.	Str. Bistriţei nr.63, Dej Jud. Cluj	952-1133÷6 31536
14.	Intreprinderea de fire artificiale Lupeni	Asvil-S.A.	Str. Vîscozei nr.1, Lupeni, Jud. Hunedoara	957-70343 72517
15.	Intreprinderea de fire artificiale VISCOFIL Bucureşti	Viscofil-S.A.	Şos. Olteniţei nr.202 Sector 4, Bucureşti	90-834915 10982
16.	Combinatul de Fibre sintetice Săvineşti	Fibrex-S.A.	Str. Uzinei nr.1, Săvineşti Jud. Neamţ	936-13000 -17000 -19770 25221

MEDICAMENTE, COSMETICE, COLORANŢI, LACURI, VOPSELE, DETERGENŢI, SĂPUN

Nr.	Denumirea veche	Denumirea nouă	Adresa	Telef./Telex
1.	Societatea Sintofarm Bucureşti	Imeco-S.A.	Bul. Pallady nr.50, Sector 3, Bucureşti	90-307115 -303290 11580
2.	Intreprinderea de Medicamente Bucureşti	Sicomed-S.A.	Bul. Pallady nr.50 Sector 3, Bucureşti	90-305632 11489
3.	Intreprinderea de Medicamente Terapia Cluj-Napoca	Terapia-S.A.	Str.Fabricii nr.124 Cluj-Napoca, jud.Cluj	951-41977 31272
4.	Intreprinderea de Medicamente Terapia Cluj-Napoca	Meduman-Vişeu S.A.	Str. Eroilor nr.21, Vişeul de Sus, jud. Maramureş	
5.	Intreprinderea de Medicamente şi Coloranţi Sintofarm Bucureşti	Sintofarm-S.A.	Str. Ziduri între vii nr.23 Sector 2, Bucureşti	90-351715 11580
6.	Intreprinderea de Medicamente Biofarm Bucureşti	Biofarm -S.A.	Str. Logofăt Tăutu nr.99 Sector 3, Bucureşti	90-213138 10852
7.	Intreprinderea de Medicamente Tîrgu Mureş	Armedica-S.A.	Str. Cuza Vodă nr. 99-105 Tîrgu Mureş, jud. Mureş	954-24067 65252
8.	Intreprinderea de Antibiotice Iaşi	Antibiotice-S.A.	Str. Valea Lupului nr.1, Iaşi, jud. Iaşi	981-42520 22244
9.	Intreprinderea de Produse Cosmetice Farmec Cluj Napoca	Farmec-S.A.	Str.Henri Barbusse nr.16 Cluj-Napoca, jud.Cluj	951-34287 31310
10.	Intreprinderea de Săpun Stela Bucureşti	Stela-S.A.	Şos. Colentina nr.6, sect.2 Bucureşti	90-305837 11711
11.	Intreprinderea de Săpun Stela Bucureşti	Sin-S.A. Bucureşti	Str. Theodor Pallady nr.63 sector 3, Bucureşti	90-425821 - 423615 11711
12.	Intreprinderea de Biosinteze Calafat	Biosin-S.A.	Platforma Industrială nr.1 Calafat, jud.Dolj	942-31730 49612
13.	Intreprinderea Chimică Apollo Galaţi	Apollo-S.A.	Str. Domneasca, nr.191 Galaţi, jud.Galaţi	934-18921 51278
14.	Intreprinderea Pentru Fabricarea Săpunurilor Steaua Sibiu	Steaua-S.A.	Str. Teilor nr.15, Sibiu, jud. Sibiu	924-33728
15.	Intreprinderea de Bioproteine Curtea de Argeş (str. Frasin nr.12-14)	Romproteine-S.A.	Bul. Republicii nr. 105, Curtea de Argeş, jud. Argeş	977-11170 18520
16.	Intreprinderea de Coloranţi COLOROM Codlea	Colorom-S.A.	Str. Lungă nr.27, Codlea, jud. Braşov	922-14028 61251
17.	Intreprinderea de Lacuri şi Vopsele Azur-Timişoara	Azur-S.A.	Str. Constructorilor nr.35, Timişoara, jud. Timiş	961-84554 71208
18.	Intreprinderea de Lacuri şi Vopsele POLICOLOR - Bucureşti	Policolor-S.A.	Bul. Theodor Pallady nr.51, sector 3, Bucureşti	90-305730 10497
19.	Intreprinderea Chimica Dudeşti Bucureşti	Chimopar-S.A.	Bul. Theodor Pallady nr.50, sector 3, Bucureşti	90-307809 10198
20.	Intreprinderea Chimică Rîşnov	Romacril-S.A.	Str. Cîmpului nr.1, Rîşnov jud. Braşov	922-30300 61243
21.	Intreprinderea de Produse Cosmetice MIRAJ Bucureşti	Miraj-S.A.	Str. Răcani nr.5, sector 3, Bucureşti	90-217091 10896
22.	Intreprinderea de Produse Cosmetice NIVEA Braşov	Norvea-S.A.	Str. Iuliu Maniu nr.49, Braşov, jud. Braşov	921-11404 61213

Nr.	Denumirea veche	Denumirea nouă	Adresa	Telef./Telex
23.	Intreprinderea de Detergenţi Timişoara	Romtensid-S.A.	Calea Buziaşului nr.3, Timişoara, jud. Timiş	961-83150 71281
24.	Intreprinderea DERO Ploieşti	Dero-S.A.	Bul. Republicii nr.291, Ploieşti, jud.Prahova	971-33257 19239
25.	Intreprinderea Chimică Fălticeni	Metadet-S.A.	Str. Topitoriei nr.2, Fălticeni, jud. Suceava	989-41482 23307
26.	Intreprinderea Chimică SINTEZA Oradea	Sinteza-S.A.	Str. Borşului, nr.35, Oradea, jud. Bihor	991-44739 34377
27.	Intreprinderea Chimică VICTORIA Tîrgovişte	Victoria-S.A.	Şos. Găeşti nr.10, Tîrgovişte, jud. Dîmboviţa	926-15080 17264
28.	Intreprinderea de Detergenţi şi Sinteze Mărăşeşti	Marchim-S.A.	Şos.Naţională nr.6, Mărăşeşti, jud. Vrancea	940-30309 53240
29.	Intreprinderea Chimică Crînguri	Rovadis-S.A.	Şos. Piteşti km.80, Comuna Crînguri, jud. Dîmboviţa	937-11889
30.	Intreprinderea PROGRESUL Ploieşti	Progresul-S.A.	Str. Vâleni nr.141, Ploieşti, jud. Prahova	971-47451 19299

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

1.	Combinatul Chimic Craiova	Doljchim-S.A.	Drumul E-70 km.6, Craiova jud.Dolj	941-34876 -86405 -86411 -82357 41246
2.	Combinatul de Îngrăşăminte Chimice Turnu-Măgurele	Turnu-S.A.	Str. Portului, nr.1, Turnu Măgurele, jud. Teleorman	147398 84113
3.	Combinatul de Îngrăşăminte Chimice Valea Călugărească	Romfosfochim-S.A.	Str. Gării nr.33, Valea Călugărească, jud.Prahova	971-45631 19339
4.	Combinatul de Îngrăşăminte Chimice Slobozia	Amonil-S.A.	Şos. Călăraşi km.4, Slobozia jud. Ialomiţa	910-11090 13216
5.	Combinatul de Îngrăşăminte Chimice Năvodari	Fertilchim-S.A.	Str.Principală nr.1, Năvodari, jud. Constanţa	916-13878 14246
6.	Combinatul de Îngrăşăminte Chimice Tg. Mureş	Azomureş-S.A.	Str. Ghe. Doja nr.300, Tg. Mureş, jud. Mureş	954-30047 -35033 -23900 65246
7.	Combinatul Chimic Victoria	Viromet-S.A.	Str. Aleea Uzinei nr.8, Victoria, jud. Braşov	920-41588 6615
8.	Combinatul de Îngrăşăminte Chimice Arad	Archim-S.A.	Comuna Vladimirescu, jud. Arad	966-30546 76260
9.	Combinatul de Îngrăşăminte Chimice Bacău	Sofert-S.A.	Str. Chimiei nr.1, Bacău, jud. Bacău	931-44525 21351
10.	Combinatul de Îngrăşăminte Chimice Piatra Neamţ	Azochim-S.A.	Str. Uzinei nr.2, Săvineşti, jud. Neamţ	931-12494 25215
11.	Combinatul Chimic Făgăraş	Nitramonia-S.A.	Str. Mihai Eminescu nr.50, Făgăraş, jud. Braşov	920-11141 61282
12.	Intreprinderea Chimpex Constanţa	Chimpex-S.A.	Incinta port, Dana 54, jud. Constanţa	916-83200 -83300 14321

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE

Nr.	Denumirea veche	Denumirea nouă	Adresa	Telef./Telex
1.	Combinatul Chimic Rîmnicu Vîlcea	Oltechim-S.A.	Str. Uzinelor Chimice nr.1, Rîmnicu Vîlcea, jud. Vîlcea	947-12405 48271
2.	Combinatul Chimic Giurgiu	Verachim-S.A.	Şos. Sloboziei km.4, Giurgiu, jud. Giugiu	912-14490 15733
3.	Combinatul Chimic Tîrnăveni	Biocapa-S.A.	Str. 7 Noiembrie nr.114, Tîrnăveni, jud. Mureş	955-42351 65627
4.	Combinatul de Produse Sodice Govora	Uzinele Sodice Govora-S.A.	Str. Uzinei nr.2, Rîmnicu Vîlcea, jud. Vîlcea	947-11852 48215
5.	Combinatul de Produse Sodice Ocna Mureş	Upsom-S.A.	Str. Războieni nr.1, Ocna Mureş, jud. Alba	968-71192 36717
6.	Intreprinderea Chimică Turda	UCT-S.A.	Str. 22 Decembrie 1989 nr.12 C, Turda, jud. Cluj	953-12906 31265
7.	Combinatul Chimic Borzeşti	Chimcomplex-S.A.	Str. Cauciucului nr.3, Oneşti, jud. Bacău	933-21070 21547
8.	Combinatul Chimic Drobeta Turnu Severin			

CONSTRUCŢII DE MAŞINI, UTILAJE, PIESE DE SCHIMB

1.	Societatea Mecanică de utilaj Chimic SOMUC Bucureşti	Somuc-S.A.	Bul. Theodor Pallady nr.313, sector 3, Bucureşti	90-305420 11607
2.	Intreprinderea de Protecţii Anticorosive şi Utilaje Speciale-Bucureşti	Anticorosiv-S.A.	Bul. Theodor Pallady nr.313, sector 3, Bucureşti	90-305420 11713
3.	Intreprinderea de Utilaj Chimic Făgăraş	Upruc-S.A. Făgăraş	Str. Negoiului nr.1, Făgăraş, jud. Braşov	920-13434 66114
4.	Intreprinderea de Utilaj Chimic Găeşti	Utchim-S.A.	Str. 13 Decembrie nr.208, Găeşti, jud. Dîmboviţa	927-10489 11782
5.	Intreprinderea de Utilaj Chimic Oneşti	Uton-S.A., Oneşti	Str. Uzinei nr.16, Oneşti, jud. Bacău	933-24222 21517
6.	Intreprinderea de Utilaje şi Piese de Schimb Pentru Industria Chimică Focşani	Utvan-S.A., Focşani	Str. Antrepozite nr.1, Focşani, jud. Vrancea	939-22400 53248
7.	Intreprinderea de Matriţe şi Piese de Fontă Odorheiu Secuiesc	Matriţa-S.A.	Str. Nicolae Bălcescu nr.5, Odorheiu Secuiesc, jud. Harghita	959-13550 67425
8.	Intreprinderea de Matriţe şi Piese de Fontă Odorheiu Secuiesc	Roseal-S.A.	Str. Nicolae Bălcescu nr.5, Odorheiu Secuiesc, jud. Harghita	
9.	Intreprinderea de Matriţe şi Piese de Fontă Odorheiu Secuiesc	Etma-S.A.	Str. Nicolae Bălcescu nr.5, Odorheiu Secuiesc, jud. Harghita	
10.	Intreprinderea de Utilaje şi Piese de Schimb pentru Industria Chimică Tăşnad	Someta-S.A.	Str. Nicolae Bălcescu nr. 29, Tăşnad, jud. Satu Mare	998-25400 38299
11.	Intreprinderea de Piese de Schimb şi Utilaje pentru Industria Chimică Satu Mare	Saturn-S.A.	Str. Careiului nr.1-3, Satu Mare, jud. Satu Mare	997-35435 38230
12.	Intreprinderea de Piese de Schimb şi Utilaje pentru Industria Chimică Satu Mare	Celima-S.A.	Str. Oituz nr. 4, Satu Mare jud. Satu Mare	

Nr.	Denumirea veche	Denumirea nouă	Adresa	Telef./Telex
13.	Intreprinderea de Piese de Schimb şi Utilaje pentru Industria Chimică Satu Mare	Bentoflux-S.A.	Str. Fabricii nr. 84, Satu Mare, jud. Satu Mare	
14.	Intreprinderea de Utilaje pentru Prelucrarea Cauciucului Băicoi	Camexip-S.A.	Str. Republicii nr.9, Băicoi, jud. Prahova	972-60132 19646
15.	Intreprinderea de Prototipuri şi Elemente de Automatizare Ploieşti	Amplo-S.A.	Str. Petrolului nr.10, Ploieşti, jud. Prahova	971-88641 19355
16.	Intreprinderea de Confecţii şi Construcţii Metalice Hîrşova	Comet-S.A.	Str. Constanţa nr.17, Hîrşova, jud. Constanţa	918-70351 -70353 14247
17.	Intreprinderea de Aparate de Măsură şi Control Otopeni	Amco-S.A.	Şos. Bucureşti-Ploieşti, km.13,2 Otopeni, sector 1, Bucureşti	90-185670-75 10641
18.	Intreprinderea de Produse Metalice şi Piese de Schimb Sighişoara	Fontex-S.A. Sighişoara	Str. Baratilor nr.2, Sighişoara, jud. Mureş	
19.	Baza de Aprovizionare cu Utilaje şi Piese de Schimb pentru Industria Chimică şi Petrochimică Ploieşti	Aprodem-S.A.	Str. Rafinorilor nr.4, Ploieşti, jud. Prahova	971-41151 019281
20.	Intreprinderea de Aprovizionare şi Desfacere Produse	Comchim-S.A.	Str. Mihail Kogălniceanu nr.20, sector 5, Bucureşti	90-410974 -410695 10755

SOCIETĂŢI DE CONSTRUCŢII, MONTAJ ŞI REPARAŢII

1.	Unităţi ale Trustului AG Construcţii Montaj şi Reparaţii pentru Rafinării şi Petrochimie, Ploieşti	Comrep-S.A.	Str. 23 August nr.32, Ploieşti, jud. Prahova	971-25051 -25052 -25053 19327
2.	Grupul de şantiere Construcţii - Montaj în Industria Chimică şi Petrochimică Constanţa	Consir-S.A.	Str. Justiţiei nr.11, Constanţa, jud. Constanţa	
3.	Grupul de şantiere Construcţii - Montaj şi Reparaţii în Industria Chimică Bucureşti	Repchim-S.A.	Bul. Chimiştilor nr.50, sector 3, Bucureşti	
4.	Grupul de şantiere Construcţii - Montaj şi Reparaţii în Rafinării şi Petrochimie Piteşti	Coremi-S.A.	Bul. Petrochimiştilor km.5, Piteşti, jud. Argeş	976-27400 -34691 18258
5.	Şantierele 1, 2, 3, 4, 5, din Grupul de şantiere Construcţii - Montaj şi Reparaţii în Industria Chimică Borzeşti	Comore-S.A.	Str. Fîntînele nr.1, Oneşti jud. Bacău	933-13780 13108
6.	Şantierul Construcţii şi Reparaţii în Industria Chimică şi Petrochimică nr.2 Borzeşti	ComrepiS.A.	Str. Stejarului nr.1, Borzeşti, jud. Bacău	933-21380 13026
7.	Grupul de Şantiere Construcţii - Montaj şi Reparaţii în Industria Chimică şi Petrochimică Piatra Neamţ	Moldocor-S.A.	Bul. Decebal nr.78, Piatra Neamţ, jud. Neamţ	936-10587 25284
8.	Grupul de Şantiere pentru Construcţii Montaj şi Reparaţii în Industria Chimică Tîrgu Mureş	Transcorind-S.A.	Str. Cugir nr. 61, Tîrgu Mureş, jud. Mureş	

Nr.	Denumirea veche	Denumirea nouă	Adresa	Telef./Telex
9.	Grupul de Şantiere Construcţii -Montaj şi Reparaţii în Industria Chimică Craiova	Oltcorim-S.A.	Comuna Isalniţa, jud. Dolj	941-34153 41377
10.	Grupul de Şantiere Construcţii - Montaj în Industria Chimică Oradea	Chimprestor-S.A.	Str. Uzinelor nr.2, Oradea, jud. Bihor	
11.	Grupul de Şantiere Construcţii - Montaj şi Reparaţii în Industria Chimică Brăila	Repchimet-S.A.	Str. Roşie nr.2, Brăila jud. Brăila	946-16600 -15186 55228
12.	Grupul de Şantiere Construcţii - Montaj şi Reparaţii Rafinării şi Petrochimie Ploieşti	Petrorep-S.A.	Intrarea Clubului nr.3, Ploieşti, jud. Prahova	971-71581 19323
13.	Grupul de Şantiere Construcţii - Montaj şi Reparaţii în Industria Chimică Craiova	Corim-S.A.	Str. Portului nr.2, Turnu Măgurele, jud. Teleorman	914-11320 -11225 84132
14.	Trustul Antrepriză Generală Construcţii Montaj şi Reparaţii în Industria Chimică	Caremo-S.A.	Str. Popa Nan 187, sector 3 Bucureşti	90-202025 -202400 10989

SOCIETĂŢI DE TRANSPORT ÎN CHIMIE ŞI PETROCHIMIE

1.	Intreprinderea de Utilaj Greu şi Transport Auto în Construcţii Bucureşti	Secum-S.A.	Bul. Theodor Pallady nr.26, sector 3, Bucureşti	90-303033 10753
2.	Intreprinderea de Transport Auto în Industria Chimică TRANSCHIM Bucureşti	Transchim-S.A.	Str.Constantin Bosianu nr.27-29, sector 4, Bucureşti	90-410974 -410695 11311

COMERŢ EXTERIOR

1.	Intreprinderea de Comerţ Exterior Chimica Bucureşti	Romferchim-S.A.	Splaiul Independenţei nr.202 A, sector 6, Bucureşti	90-384070 -383305 10073
2.	Intreprinderea de Comerţ Exterior DANUBIANA Bucureşti	Chimexim-S.A.	Bul. Republicii, nr.10-12, sector 3, Bucureşti	90-130440 11184

PRELUCRAREA AUTOMATĂ A DATELOR

1.	Centrul de Calcul al D.I.Ch.P Bucureşti	Softchim-S.A.	Splaiul Independenţei nr.202 A, sector 6, Bucureşti	90-385960 10573
2.	Centrul de Calcul al Intreprinderii de Medicamente şi Coloranţi SINTOFARM Bucureşti	Tecodata-S.A.	Bul. Theodor Pallady, nr.53 A, sector 3, Bucureşti	90-306925 10996

PLANTE MEDICINALE - PRELUCRARE - DESFACERE

Nr.	Denumirea veche	Denumirea nouă	Adresa	Telef./Telex
1.	TRUSTUL "PLAFAR"	Regia Autonomă "PLAFAR"	Splaiul Independenţei nr.202 A, sector 6, Bucureşti	506810 10973
	Intreprinderea PLAFAR Botoşani	Filiala PLAFAR Botoşani	Str. Octav Băncilă nr.10	985-11720 24259
	Intreprinderea PLAFAR Braşov	Filiala PLAFAR Braşov	Str. Armata Română nr.13	921-41724 61376
	Intreprinderea PLAFAR Brăila	Filiala PLAFAR Brăila	Str. Baldovineşti nr.20	946-47154 55293
	Intreprinderea PLAFAR Cluj	Filiala PLAFAR Cluj	Str. Brassay nr.7	951-16236 31371
	Intreprinderea PLAFAR Craiova	Filiala PLAFAR Craiova	Str. Vlad Ţepeş nr.2	941-24940 41299
	Intreprinderea PLAFAR Roman	Filiala PLAFAR Roman	Str. Tirului nr.3	937-31564 25297
	Intreprinderea PLAFAR Timişoara	Filiala PLAFAR Timişoara	Str. Buziaşului nr.64	961-64420 71301
2.	Intreprinderea PLAFAR, Orăştie	FARES-S.A., Orăştie	Str. Plantelor nr.50-52, Orăştie, jud. Hunedoara	954-41942 72612
3.	Intreprinderea PLAFAR Bucureşti	FITOTERAPIA-S.A.	Str. Timişoarei nr.50, Bucureşti, sector 6	90-726555 10436
4.	Intreprinderea PLAFAR Oradea	ROMFLORES-S.A.	Str.Sucevei nr.6-12, Oradea, jud.Bihor	991-11143 34230

REGII AUTONOME DIN COMPONENŢA DEPARTAMENTULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROCHIMICE

1.	Combinatul Chimic Drobeta Turnu Severin	Regia "Romag" Drobeta	Calea Tîrgu Jiu km.7-8, Drobeta - Turnu Severin jud. Mehedinţi	947-12744 12746
2.	Combinatul Chimic Făgăraş	Regia "Rompiro" - Făgăraş	Făgăraş Jud. Braşov	
	Combinatul Chimic Victoria			
	Intreprinderea Chimică Orăştie			
3.	Combinatul Chimic Giurgiu	Regia "Zirom" - Giurgiu	Şos. Sloboziei km.4, Giurgiu Jud. Giurgiu	

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, C.P. 12-202, telefon 37.25.93, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. C. Bosianu 27-29, Sector IV; telefon 38.53.55 sau 37.65.00 int.148; cont virament 30.14.1.05.01 B.N. Română, filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export-import presă, P.O. Box 12-201, telex 10376-prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr.64-66, România.

SOCIETATE SPECIALIZATA IN CERCETAREA DOCUMENTARA SI ANALIZA INFORMATIILOR

SOCIETATEA COMERCIALĂ "CHIMINFORM DATA" S.A., specializată în cercetarea documentară şi analiza informaţiilor, vă asigură următoarele servicii:

- **Servicii de bibliotecă** – singura modalitate de acces la cea mai mare şi mai completă memorie bibliotecară specializată pentru chimie şi petrochimie din ţară (1000 colecţii reviste, 50 000 cărţi şi enciclopedii, 17 colecţii ale celor mai mari servicii de referare)
- **Servicii de semnalare pentru informarea tematică, curentă şi retrospectivă:**

Buletinele de informare selectivă pe subdomeniile chimie;

Cercetări bibliografice retrospective pe teme indicate de beneficiar.

- **Publicaţii pentru informarea generală curentă:**

Noutăţi din industria chimică şi petrochimică;

Indicatori tehnico-economici în chimie şi petrochimie;

Informaţii statistice privind industria chimică şi petrochimică;

Buletin de informare şi documentare ştiinţifică, tehnică şi economică, chimie şi petrochimie;

Probleme de management şi marketing.

- **Studii de cercetare documentară şi evaluare critică**, cu caracter tehnologic sau/şi conjunctural, de piaţă.
- **Servicii Info-Eco:**

Dosare – ţări (studii privind informaţii generale, industria chimică şi comerţul exterior al unei ţări),

Dosare – firme (studii privind cifra de afaceri, beneficiile, investiţiile, cheltuielile C & D ale unei firme).

- **Servicii de comunicaţie** (consulting)

Pentru a accelera reintegrarea agenţilor economici din industria chimică şi petrochimică în circuitul economic intern şi extern, respectiv pentru a pune în legătură cererea cu oferta "CHIMINFORM DATA" S.A. îşi propune să acţioneze, ca un *intermediar activ*, între unitatea dvs. şi alţi agenţi economici, firme, organizaţii internaţionale prin:

A. Crearea şi gestionarea a 2 mari servicii automatizate:

- Baza de date pentru produsele chimice şi petrochimice solicitate la import;
- Baza de date "Agenţii economici din industria chimică românească".

B. Organizarea de simpozioane, zile tehnice, mese rotunde etc., cu parteneri din ţară şi străinătate, cu multiplicarea şi difuzarea programelor acestor acţiuni.

- **Servicii de traducere, retroversiune, microfişare şi xerocopiere la cerere,** pe bază de comenzi.
- **Revistele de specialitate:**

Revista de Chimie

Materiale Plastice

publică articole ştiinţifice, informaţii tehnice şi economice, semnalează noutăţi în industria chimică şi petrochimică şi în construcţia de utilaje specifice domeniului, informaţii comerciale de management şi marketing, protecţia mediului, reclame pentru produse şi tehnologii noi, reclame pentru profilul de activitate al agenţilor economici din ţară şi străinătate, lista agenţilor economici din domeniul chimiei şi petrochimiei ş.a.

***

De reţinut:

În cazul în care optaţi pentru o **documentare globală,** apelînd la toate serviciile pe care le oferă "Chiminform DATA" S.A., soluţia cea mai completă pentru aducerea la zi a informaţiilor necesare pentru un produs sau o tehnologie, veţi avea **următoarele facilităţi:**

- Servicii de împrumut ale periodicelor existente în fondul documentar;
- Prioritate absolută la serviciile de traducere, retroversiune, microfişare şi xerocopiere;
- Reduceri ale costurilor serviciilor de comunicaţie.

***

Adresa: CHIMINFORM DATA S.A.
Calea Plevnei nr. 139, Sector 6
Bucuresti 77134
Telefon : 37.22.01
Telex : 10944 ichim

CEL MAI MARE PRODUCATOR DE INGRASAMINTE CHIMICE DIN ROMANIA

TURNU S.A.

O FIRMA DE PRESTIGIU A CAREI DEVIZA ESTE CALITATEA

va oferă

- UREE
- AMONIAC
- ACID SULFURIC
- ACID FOSFORIC TEHNIC
- ACID FOSFORIC PURIFICAT
- SARURI DE FLUOR
- AZOTAT DE AMONIU
- NITROCALCAR
- INGRASAMINTE complexe cu solubilitate totala în apa: DAP, NP, NPK
- INGRASAMINTE complexe cu solubilitate partială în apa: NP, NPK, nitrofosfati
- INGRASAMINTE LICHIDE CU AZOT
- UTILAJ TEHNOLOGIC
- PIESE DE SCHIMB
- SERVICII -

TURNU S.A. *ESTE PARTENERUL DE AFACERI A PESTE 50 DE ȚĂRI DIN 5 CONTINENTE, AVÎND O EXPERIENȚĂ DE PESTE 25 ANI ÎN FABRICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE SIMPLE ȘI COMPLEXE*

EXPORTUL NOSTRU DE-A LUNGUL ANILOR

EUROPA : Anglia, Danemarca, Belgia, Germania, Polonia, Franța, Liechtenstein, Austria, Elveția, Italia, Iugoslavia, Spania, Cipru, Bulgaria, Turcia, Grecia.

ASIA : Siria, Israel, Iran, India, Pakistan, URSS, Bangladesh, China, Birmania, Thailanda, Singapore, Malaesia, Vietnam, Japonia, Filipine, Sri Lanka, Arabia Saudită, Yemen.

AFRICA: Algeria, Tunisia, Libia, Egipt, Liban, Nigeria, Sudan, Etiopia, Zambia, Togo, Kenya, Maroc

AMERICA DE NORD: S.U.A., Mexic.

AMERICA DE SUD : Guatemala, Venezuela, Columbia, Peru, Brazilia, Argentina

NU EZITAȚI SĂ NE CONTACTAȚI !!!

TURNU S A

Telefon : (90) 14 73 98
Telex : 84113
Fax : (914) 14211

Turnu Măgurele
ROMÂNIA
Str. PORTULUI Nr. 1